

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fortgeführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff, G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 397. Band

Kuratorium:

F. Paschen M. Planck R. Pohl
A. Sommerfeld M. Wien E. Warburg

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1930 erscheinen die Bände 4, 5 und 6 mit je 8 Hefen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 18. Juni 1930.

Inhalt

	Seite
D. Nasledow und P. Scharawsky-Kiew, Elektrizitätsdurchgang durch feste Dielektrika. (Mit 9 Figuren)	429
E. Rupp-Berlin, Elektronenbeugung an adsorbierten Gasschichten auf Metallen. (Mit 20 Figuren)	453
B. Woernle-München, Die Absorption langwelliger Röntgenstrahlen von 2–10 ÅE in leichten Elementen. (Mit 11 Figuren) . . .	475
F. Wisshak-München-Jena, Über das K-Ionisierungsvermögen schneller Elektronen. (Mit 17 Figuren)	507

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grünelsen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.





Elektrizitätsdurchgang durch feste Dielektrika

Von D. Nasledow und P. Scharawsky,

(Mit 9 Figuren)

§ 1. Einleitung

Der Mechanismus des Strömungsdurchganges durch feste Dielektrika läßt sich von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachten. Die erste und älteste Theorie dieser Erscheinung faßt jedes Dielektrikum als eine Gesamtheit der sogenannten festen Dipole auf, die ganz unregelmäßig angeordnet sind, falls sich das Dielektrikum nicht in einem elektrischen Felde befindet. Beim Vorhandensein eines elektrischen Feldes orientieren sich dagegen diese Dipole, die bestimmte elektrische Momente besitzen, entsprechend dem Felde. Diese Orientation wird durch die Wärmebewegung der Moleküle gestört; als Resultat der Wirkung beider Faktoren ergibt sich aber ein bestimmter Gleichgewichtszustand, der selbstverständlich von der Stärke des Feldes und der Temperatur der Substanz abhängen muß. Die Theorie der festen Dipole setzt die Möglichkeit hochgradiger Polarisationen des Dielektrikums und einer wesentlichen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Dielektrikums voraus. Außerdem führt sie auch zu dem Schlusse, daß die Polarisierung nach einem bestimmten Punkte unabhängig von der Stärke des elektrischen Feldes werden muß. Dann muß ein Sättigungszustand im Dielektrikum entstehen. Für eine Reihe von Substanzen ließ sich dies experimentell beobachten.

Eine gewisse Modifikation der Theorie fester Dipole stellt die Theorie der quasielastischen Dipole dar, welche annimmt, daß die Moleküle des Dielektrikums nur in Anwesenheit der Feldkräfte elektrische Momente erhalten. Als erste Annäherung dürfte angenommen werden, daß diese Momente proportional der Spannung des elektrischen Feldes sind.

Es liegt aber eine Reihe von Erscheinungen vor, die sich durch diese kurz geschilderte Dipoltheorie nicht erklären lassen.

Diese Erscheinungen finden hauptsächlich statt, wenn das Dielektrikum von einer Strahlung irgendwelcher Art getroffen wird. Es entstehen dann Vorgänge, die gewissermaßen an solche in Gasen erinnern, und zwar von solcher Art, daß man sie als Erscheinungen rein ionalen Charakters auffassen kann. Dieser Standpunkt wird besonders von Joffé und seiner Schule vertreten; die Forscher stützen ihre Auffassung durch sehr beweisende experimentelle Ergebnisse. In einem jeden Dielektrikum soll immer eine bestimmte Menge dissoziierter Ionen sowohl des Dielektrikums selbst als auch der verschiedenen Beimengungen vorhanden sein; unter der Wirkung der Kräfte eines elektrischen Feldes wandern die Ionen, wodurch der elektrische Strom in der Kette erzeugt wird.

Die Ionen, die sich an den Elektroden anhäufen, müssen ein elektrisches Feld erzeugen, das dem aufs Dielektrikum einwirkenden entgegengesetzt ist. Es entsteht also die sogenannte Polarisierung des Dielektrikums, die sehr große Werte erreichen kann.

Indem Joffé¹⁾ die Leitfähigkeit von Quarz und Kalkit untersuchte, maß er unmittelbar die in diesen Dielektriken entstehenden elektromotorischen Kräfte der Polarisierung. Es ergab sich, daß die Polarisierungswerte nach einiger Zeit so groß werden, daß sie nur um einige Prozent von der einwirkenden Spannung am Dielektrikum differieren. Dabei kam Joffé zum Schlusse, daß das Ohmsche Gesetz in jedem Augenblick gültig ist für das Dielektrikum, welches sich im elektrischen Felde befindet. Um sich von der Richtigkeit dieses Satzes zu überzeugen, soll man nur die im Dielektrikum wirksame Spannung in Betracht ziehen, d. h. die Differenz zwischen der erteilten Spannung und der Polarisierungsspannung. Die Versuche von Joffé zeigen glänzend, daß das Verhältnis $\frac{E - P}{i}$ (wo E die erteilte Spannung, P die Polarisierungsspannung und i die Stromstärke im Dielektrikum im Augenblick der Polarisierung P bedeutet) eine konstante Größe ist und den Widerstand des Dielektrikums darstellt.

Das Vorhandensein von Raumladungen im Dielektrikum wird bewiesen durch die Arbeiten von Joffé, Sinjelnikow und Walter²⁾ über die Verteilung des Potentials in Quarz und

1) A. Joffé, Ann. d. Phys. **72**. S. 461. 1923.

2) Sinjelnikow u. Walter, Zeitschr. f. Phys. **40**. S. 786. 1927.

Glas beim Stromdurchgang (ausgeführt unter Anwendung von Sonden). Es ergab sich, daß in den Schichten des Dielektrikums in der Nähe von Elektroden sehr große Werte des Potentialgradienten vorliegen, während die entsprechenden Werte im mittleren Teil ganz gering sind.

Eine äußerst wichtige Tatsache, welche den ionalen Charakter der Leitfähigkeit fester Dielektrika bestätigt, ist die Elektrolyse von Kristallen, die im Fall der Steinsalzkristalle von Lukirsky und Ščukareff¹⁾ beobachtet wurde. Die Autoren erhielten Mikrophotogramme der NaCl-Kristalle nach Stromdurchgang: man sieht ganz deutlich Ablagerungen des metallischen Natriums an der Kathode (in Form von Dendriten).

Das Vorhandensein hochgradiger Polarisationen in festen Dielektriken muß eine Stromentstehung zur Folge haben, wenn man das Dielektrikum kurz schließt. In dem idealen Fall (beim Ausbleiben jeder Verluste) muß dabei das Dielektrikum dieselbe Elektrizitätsmenge abgeben, die beim Aufladungsstrom absorbiert worden ist. Derartige Entladungsströme wurden tatsächlich von einer Reihe verschiedener Autoren beobachtet, ein besonders klares Bild dieser Erscheinungen liefern aber die Arbeiten von Joffé. In einer seiner größeren Arbeiten über dieses Thema führt Joffé Kurven des Aufladungs- und Entladungsstromes für Quarz an.

Es wurde bereits erwähnt, daß bei der Bestrahlung des Dielektrikums — beispielsweise mit Röntgenstrahlen — Vorgänge stattfinden, die etwas Gemeinsames mit den Erscheinungen in Gasen bei deren Ionisation haben. In unserer vorhergehenden Arbeit²⁾, die sich mit den Erscheinungen im Ceresin bei deren Röntgenbestrahlung befaßte, wiesen wir auf eine Reihe von Erscheinungen hin, die ziemlich bestimmt zugunsten einer ionalen Natur dieses Vorgangs sprechen. Besonders wichtig ist der Umstand, daß die Werte des Ionisationsstromes eine Unabhängigkeit von der Größe des Dunkelstromes im Augenblick der Einschaltung der Röntgenröhre, d. h. beim Beginn der Bestrahlung zeigen. Diese Tatsache läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß sowohl der Dunkelstrom als auch derjenige Strom, welcher im Dielektrikum bei dessen Bestrahlung ent-

1) Lukirsky, Ščukareff u. Trapešnikowa, Zeitschr. f. Phys. **31**, S. 525. 1925.

2) Nasledow u. Scharawsky, Ann. d. Phys. [5] **3**, S. 63. 1929.

steht, durch Ionenwanderung bedingt wird. Unabhängig von der Größe des erstgenannten Stromes muß dabei ein bestimmter Gleichgewichtszustand eintreten, der unter gleichbleibenden sonstigen Bedingungen nur von der Intensität und der spektralen Zusammensetzung der ionisierenden Strahlung abhängig ist. Die Unabhängigkeit des Ionisationsstromes vom Dunkelstrom wird nur auf diese Weise verständlich.

Nach dem Ende der Bestrahlung kehrte die Stromstärke nicht sofort, sondern nur ziemlich langsam zu dem ursprünglichen Wert zurück, was sich durch die allmähliche Resorption der Ionen im Innern des Dielektrikums, durch die allmähliche Rückkehr zum normalen Dunkelzustand erklären läßt.

Einige von unseren Versuchsergebnissen weisen auch auf gewisse Besonderheiten der Ionisation des festen Dielektrikums im Vergleich zu der Ionisation von Gasen hin. Im allgemeinen zeigt die Mehrzahl der betreffenden Erscheinungen solche Besonderheiten. Der Unterschied besteht darin, daß im festen Dielektrikum die sämtlichen Vorgänge ziemlich langsam verlaufen, wahrscheinlich infolge der geringen Ionenbeweglichkeit. Von solcher Art sind die bereits erwähnten Nachwirkungserscheinungen; hierher gehören auch die Ermüdungserscheinungen, Abhängigkeit der Ionisation von der Intensität der Strahlung, Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für die Ionisationsströme und einige anderen Tatsachen.

Wie stellen wir uns den Vorgang der Ionenwanderung im Dielektrikum vor?

Smekal sprach die Vermutung aus, daß die Ionen im festen Dielektrikum längs den Spalten der Substanz unter Einwirkung elektrischer Kräfte wandern. Einige Tatsachen widersprechen aber dieser Deutung. So stellten z. B. B. Kurtschatow und J. Kurtschatow¹⁾ das Ähnlichkeitsprinzip der Leitfähigkeit dieser Dielektrika fest: nach diesem Prinzip hängt die Stromstärke im Dielektrikum nur vom Potentialgradienten ab, und ist unabhängig von der Dicke des Dielektrikums. Die Abhängigkeit wurde für den Fall von Restströmen ausgeführt. Nur im Gebiete sehr großer Gradienten, bereits in der Nähe der Durchschlagsspannung, gilt diese Gesetzmäßigkeit nicht mehr.

1) B. Kurtschatow u. J. Kurtschatow, Journ. d. russischen phys.-chem. Gesellschaft 61. S. 321. 1929 (russisch).

Diese Messungsergebnisse der genannten Autoren berechtigen sie zum Schlusse, daß die Potentialverteilung im Innern eines festen Dielektrikums für beliebige Zeitabstände vom Augenblick der Einschaltung der Spannung ähnlich ist in Dielektriken verschiedener Dicke, und nur vom Gradient des Feldes abhängt. Nach der Meinung der Autoren stehen diese Tatsachen in Widerspruch zu der Theorie von Smekal, da im Fall von geringeren Dicken die Zahl der Spalten zunehmen muß: gleichzeitig hätte aber auch die Stromstärke zunehmen sollen, da dabei die Zahl der Wege für die Wanderung der Ionen größer wird.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Erscheinungen beim Stromdurchgang durch Ceresin, hauptsächlich die Polarisationserscheinungen, und bildet eine Fortsetzung der vorhergehenden Mitteilung.

§ 2. Beschreibung der Versuchsanordnung

Im wesentlichen blieb das Schema der Versuchsanordnung bei dieser Untersuchung dieselbe, wie bei den früheren Versuchen, die wir bereits eingehend beschrieben haben. Der Unterschied bestand nur darin, daß sich diesmal die Ionisationskammer in einer Asbestschicht im Zwischenraum der beiden Wandungen befand. In der Mitte dieser Kammer befand sich eine zweite Kammer und erst darin die Ionisationskammer mit Ceresin. Diese Anlage gestatte es, das Dielektrikum bei einer konstanten Temperatur zu untersuchen. Dem letzteren Umstand kommt eine sehr große Bedeutung zu, da die Temperaturschwankungen imstande sind, den Charakter der Erscheinung ziemlich bedeutend zu verändern. Die Ionisationskammer blieb dieselbe wie bei der früheren Untersuchung. Der Abstand zwischen den Platten des Kondensators betrug 5 mm. Ein Thermometer, das sich im Innern des Thermostaten befand, ermöglichte die Beobachtung der Temperatur des Dielektrikums.

Die sonstigen Teile der Anlage blieben unverändert.

§ 3. Der allgemeine Charakter des Aufladungs- und Entladungsgestromes im Ceresin

Es sei zunächst der allgemeine Charakter des zeitlichen Verlaufs der Aufladungs- und Entladungsströme im Ceresin betrachtet.

Zu diesem Zwecke wurde der Ionisationskammer die Spannung von +767 Volt von einer Batterie aus kleinen Léclanché-elementen erteilt. Die Temperatur des Dielektrikums betrug 17,2° C. Die Versuche gestalteten sich folgendermaßen. Zuerst wurde dem Dielektrikum eine Spannung erteilt, die darin einen bestimmten Aufladungsstrom erzeugte; der letztere wurde nach verschiedenen Zeitabständen gemessen. Dann wurde diese Spannung mittels des Kommutators ausgeschaltet, und die Elektrode der Ionisationskammer, der die Spannung erteilt worden war, geerdet. Dabei wurde das Dielektrikum kurz geschlossen: infolge der Polarisierung entstand ein Entladungsstrom von entgegengesetzter Richtung; dieser Strom wurde ebenfalls so lange gemessen, bis die Werte sehr klein wurden.

Für die Messung, deren Resultate in der nachstehenden Tab. 1 angeführt werden, haben wir das elektrische Feld im Laufe von $\tau = 44$ Min. auf das Dielektrikum einwirken lassen.

Tabelle 1

$V = + 767$ Volt; $t = 17,2^\circ$ C.

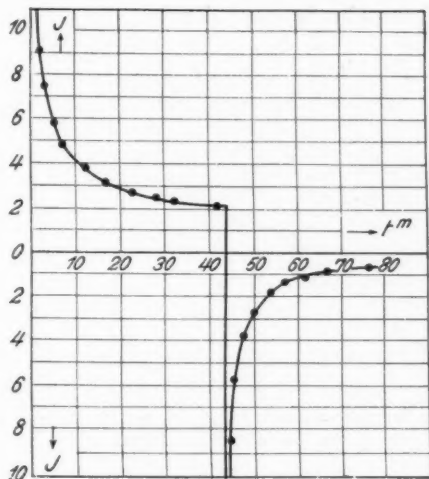
Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t	I	Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t	I
0' 00"	ein	+	42' 23"	46,8	2,14
1' 00"	7,8	12,82	44' 00"	aus	—
2' 00"	11,0	9,09	45' 26"	11,8	8,48
3' 07"	13,4	7,46	46' 29"	17,2	5,81
5' 09"	17,4	5,75	48' 00"	26,0	3,85
7' 10"	20,2	4,95	50' 20"	36,6	2,73
12' 13"	26,8	3,73	53' 30"	53,0	1,89
17' 16"	32,4	3,09	57' 40"	76,4	1,31
22' 19"	37,0	2,70	61' 45"	89,6	1,12
27' 20"	39,2	2,55	67' 00"	118,0	0,85
32' 21"	42,2	2,37	76' 30"	184,6	0,54

Die erste Spalte der Tabelle zeigt die vom Augenblick der Einschaltung des Feldes verflossene Zeit, die zweite die Zeit, die das Elektrometerblättchen gebrauchte, um eine bestimmte Zahl der Teilstriche an der Skala zu passieren die dritte, die Stärke des Stromes im Dielektrikum in relativen Einheiten.

Die Fig. 1 enthält eine graphische Darstellung derselben Messungsergebnisse und zeigt den zeitlichen Verlauf des Auf-

ladungs- und Entladungsstromes. Der obere Teil der Figur entspricht dem Aufladungs-, der untere dem Entladungsstrom.

Die Betrachtung dieser Kurven zeigt, daß der Aufladungsstrom mit der Zeit schnell abnimmt, was durch die steigende Polarisierung im Ceresin bedingt wird. Bei der Ausschaltung des Feldes in der 44. Minute und dem Kurzschließen des Dielektrikums ändert sich die Stromrichtung sofort, wobei die Strom-



Der allgemeine Charakter des Aufladungs- und Entladungsstromes im Ceresin

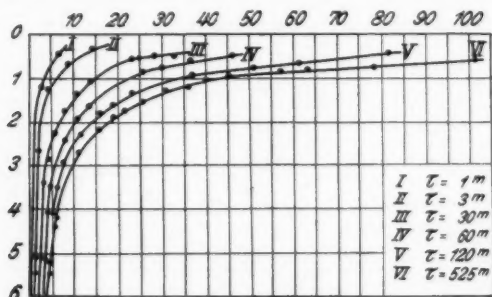
Fig. 1

stärke zunächst hohe Werte erreicht. Bereits nach $\frac{1}{2}$ Stunde sinkt aber der Strom zu geringen Werten. 60 Min. nach der Ausschaltung des Feldes war der Entladungsstrom bereits so schwach, daß er sich bei dem Empfindlichkeitsgrad unseres Elektrometers nicht mehr messen ließ. Man kann sich unschwer überzeugen, daß die bei der Entladung abgegebene Elektrizitätsmenge sich nur wenig von der absorbierten unterscheidet. Derartigen Kurven für einen bestimmten Zeitbetrag ($\tau = 44$ Min.) wurden an verschiedenen Tagen erhalten. Es ergab sich, daß die Werte der Stromstärken, die bestimmten Zeitpunkten bei

konstanten sonstigen Bedingungen entsprachen, in allen Fällen beinahe die gleichen waren. Dieser Umstand zeigt, daß sie durch keine zufälligen Schwankungen mitbedingt sind.

**§ 4. Abhängigkeit des Entladungsstromes
von der Einwirkungsdauer des elektrischen Feldes**

Nach der Schilderung des allgemeinen Charakters des Aufladungs- und Entladungsstromes gehen wir nun über zum Studium der Abhängigkeit der bei der Entladung abgegebenen Elektrizitätsmenge von der Dauer der vorhergegangenen Einwirkung des elektrischen Feldes auf das Dielektrikum.



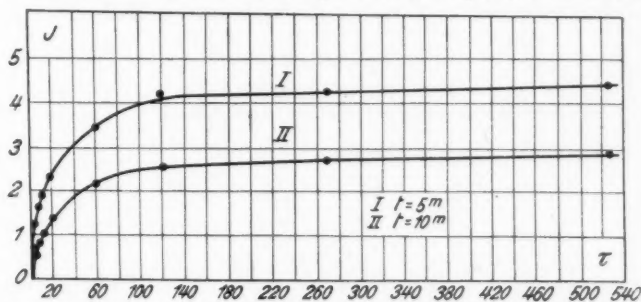
Die Abhängigkeit des Entladungsstromes von der Einwirkungsdauer des elektrischen Feldes

Fig. 2

Zur Feststellung dieser Abhängigkeit wurden Versuche sowohl mit kleinen als auch mit ziemlich großen Zeitbeträgen τ angestellt. Die τ -Werte wurden in den Grenzen von 1 Min. bis 525 Min. variiert. Die Spannung wurde dabei bei allen Messungen konstant gehalten und betrug + 809 Volt. Die Pausen zwischen den Versuchen betrugen mehrere Tage oder wenigstens mehrere Stunden, um das Dielektrikum im Laufe der Pause vollständig „ausruhen“, d. h. ursprünglichen normalen Zustand wiedergewinnen zu lassen. Auch die Temperatur des Dielektrikums war bei allen Messungen annähernd die gleiche.

Die Fig. 2 stellt die Kurven des Polarisationsstromes bei $\tau = 1$ Min., 3 Min., 39 Min., 60 Min., 120 Min. und 525 Min. zusammen. Man sieht, daß bei $\tau = 1$ Min. die Kurve sehr schnell

zu Null sinkt. Die im Laufe einer Minute absorbierte Elektrizitätsmenge ist nicht groß, und die bei der Entladung abgegebene Menge ist ebenfalls sehr gering. Mit steigendem τ verlaufen die Kurven immer weniger steil. Zunächst haben aber geringe Änderungen des τ bedeutende Änderungen im Verlauf der Kurven des Entladungsstromes zur Folge. Für größere τ -Werte werden die Differenzen bedeutend geringer, wie es besonders ein Vergleich der Kurven V und VI zeigt. Die Kurve V entspricht $\tau = 120$ Min., die Kurve VI $\tau = 525$ Min. Der Unterschied zwischen den beiden Zeitbeträgen ist sehr groß, die Kurven



Die Abhängigkeit des Entladungsstromes von der Einwirkungsdauer des elektrischen Feldes

Fig. 3

verlaufen aber sehr nahe aneinander. Diese Tatsache weist darauf hin, daß die vom Dielektrikum absorbierte Elektrizitätsmenge zu einem bestimmten Grenzwert strebt, der bei genügend großen τ -Werten erreichbar ist. Im letztgenannten Fall, bei $\tau = 525$ Min., läßt sich der Entladungsstrom noch anderthalb Stunden nach der Ausschaltung des Feldes gut messen. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man auf Grund der Betrachtung der Kurven des Aufladungsstromes (vgl. die Kurve Fig. 1). Zunächst sehen wir ein steiles Sinken der Kurve, dann wird die Abnahme der Stromwerte immer langsamer, nach größeren Zeitabständen verläuft die Kurve beinahe parallel der Abszissenachse. Dieser Umstand berechtigt zum Schlusse, daß die weitere Elektrizitätsabsorption durch das Dielektrikum nur äußerst langsam stattfindet.

Besonders klar werden die geschilderten Tatsachen durch die Fig. 3 illustriert, die folgendermaßen aufgebaut ist: die Ab-

szissen sind die τ -Werte, d. h. die Einwirkungsdauer des elektrischen Feldes; die Ordinaten sind Stärken des Entladungsstromes, die einem bestimmten Zeitpunkt nach der Ausschaltung des Feldes entsprechen. So beträgt der Zeitabstand von der Ausschaltung 5 Min. für die Kurve I dieser Figur und 10 Min. für die Kurve II. Die Kurven steigen zunächst steil, dann immer langsamer, bei größeren τ -Werten verlaufen sie beinahe parallel der Abszissenachse.

Die Tab. 2 enthält die Werte des Entladungsstromes für die Zeitabstände $t = 5$ Min. und $t = 10$ Min., auf deren Grund die zwei genannten Kurven aufgebaut worden sind.

Tabelle 2
 $V = + 809$ Volt

τ	$I_{t=5'}$	$I_{t=10'}$	τ	$I_{t=5'}$	$I_{t=10'}$
1'	0,6	—	60'	3,4	2,1
3'	1,2	0,5	120'	4,2	2,6
6'	1,6	0,8	270'	4,3	2,7
10'	1,9	1,0	525'	4,4	2,8
20'	2,3	1,3	—	—	—

§ 5. Wirkung der Röntgenstrahlen auf den Entladungsstrom

Die Erscheinungen im Dielektrikum, dem eine Spannung erteilt wurde, bei dessen Belichtung mit Röntgenstrahlen wurden bereits in unserer vorhergehenden Arbeit eingehend geschildert.

Erteilt man dem Dielektrikum eine bestimmte Spannung und bestrahlt man es gleichzeitig mit einer Röntgenröhre, so findet die Abnahme des passierenden Stromes bedeutend langsamer statt, als ohne Bestrahlung. Nach einiger Zeit wird ein stationärer Zustand erreicht, bei dem die Stärke dieses Stromes annähernd konstant wird und das Mehrfache jenes Dunkelstromwertes beträgt, der in Abwesenheit des ionisierenden Agens an demselben Zeitpunkt vorliegen würde.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, die Wirkung solcher Ionisation des Dielektrikums auf den Entladungsstrom, und also auch auf die bei der Entladung abgegebene Elektrizitätsmenge zu untersuchen. Diese Aufgabe wurde folgendermaßen gelöst. Zuerst wurde der Aufladungs- und Entladungsstrom im Dunkeln beobachtet, ganz wie es im § 3 beschrieben worden ist. Die Spannung am Dielektrikum betrug dabei 880 Volt, die Ein-

Tabelle 3

 $V = + 880 \text{ Volt}; \tau = 20'$

Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t	I	Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t	I
0' 00''	ein	+	20' 33''	6,4	15,63
0' 33''	6,4	15,63	21' 06''	12,2	8,20
1' 04''	8,0	12,50	22' 10''	20,4	4,90
2' 06''	12,4	8,07	23' 15''	28,6	3,50
3' 08''	15,8	6,33	24' 20''	36,8	2,72
5' 10''	20,0	5,00	26' 30''	55,0	1,82
7' 12''	23,6	4,24	28' 35''	69,2	1,45
10' 13''	26,6	3,76	30' 40''	84,0	1,19
12' 15''	30,4	3,29	34' 00''	114,0	0,88
15' 17''	33,3	3,00	37' 05''	131,0	0,76
17' 20''	35,6	2,81	41' 30''	177,0	0,57
19' 20''	38,8	2,58	48' 00''	231,0	0,43
20' 00''	aus				

Tabelle 4

 $V = 880 \text{ Volt}; \tau = 20'; 70 \text{ kV (max); } 2 \text{ mA}$

Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t	I	Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t	I
0' 00''	Einschaltung des Feldes u. der Röhre		20' 00''	Ausschaltung des Feldes u. der Röhre	
		+			—
0' 33''	6,4	15,63	20' 33''	5,4	18,52
1' 04''	8,4	11,91	21' 04''	8,8	11,36
2' 06''	11,8	8,48	22' 08''	15,2	6,58
3' 07''	13,8	7,25	23' 10''	21,0	4,76
4' 07''	14,8	6,76	24' 13''	26,8	3,73
5' 08''	15,4	6,49	25' 16''	32,4	3,09
6' 08''	16,8	5,95	26' 18''	35,8	2,79
7' 09''	17,2	5,81	28' 23''	45,6	2,19
10' 09''	18,4	5,44	30' 30''	59,4	1,68
12' 10''	19,2	5,21	33' 37''	73,8	1,36
13' 10''	19,8	5,05	36' 44''	88,0	1,14
15' 10''	20,4	4,90	38' 48''	95,0	1,05
16' 10''	20,2	4,95	40' 55''	111,0	0,90
17' 10''	20,6	4,85	44' 00''	121,0	0,83
18' 10''	20,4	4,90	47' 11''	142,0	0,70
18' 40''	20,2	4,95	51' 21''	162,0	0,62
19' 10''	20,2	4,95			

Tabelle 5

 $V = + 880$ Volt; $\tau = 20'$; 70 kV (max.); 4 mA.

Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t	I	Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t	I
0' 00"	Einschaltung des Feldes u. der Röhre		20' 32"	3,2	31,26
6' 06"	11,4	8,77	21' 03"	6,0	16,67
8' 06"	11,8	8,48	22' 06"	11,0	9,09
9' 06"	12,2	8,20	23' 08"	15,6	6,41
10' 06"	12,0	8,33	24' 10"	19,4	5,16
11' 06"	12,0	8,20	25' 12"	23,4	4,27
12' 06"	12,2	8,20	26' 13"	26,8	3,73
14' 06"	12,6	7,94	28' 20"	35,2	2,84
16' 06"	12,8	7,81	30' 22"	43,2	2,32
17' 07"	13,0	7,69	33' 26"	53,0	1,89
17' 36"	12,8	7,81	36' 32"	63,0	1,59
18' 06"	12,8	7,81	40' 41"	81,6	1,23
18' 36"	12,8	7,81	47' 00"	103,0	0,97
19' 07"	13,0	7,69	51' 00"	116,0	0,86
19' 36"	12,8	7,81	56' 07"	133,0	0,75
20' 00"	Ausschaltung des Feldes u. der Röhre				

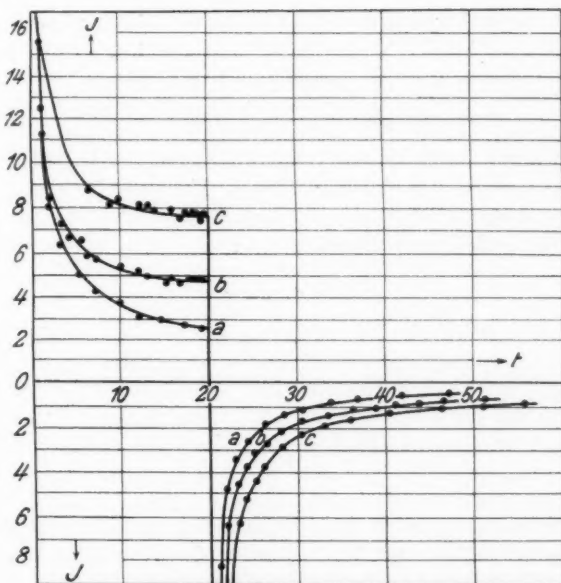
wirkungsdauer des Feldes war $\tau = 20$ Min. In einer zweiten Versuchsserie wurde gleichzeitig mit der Einschaltung des Feldes die Röntgenbestrahlung des Dielektrikums begonnen, die ebenfalls 20 Min. dauerte. Nach 20 Min. wurde sowohl das elektrische Feld als auch die Röntgenröhre ausgeschaltet und das Dielektrikum kurzgeschlossen. Es entstand dabei wieder der Entladungsstrom, welcher gemessen wurde.

Das Dielektrikum wurde mittels einer Röntgenröhre vom Typus „Großmetro“ der Firma Müller mit Wolframantikathode am Trockentransformator der Firma Siemens-Halske bestrahlt. Die Stromstärke in der Röhre betrug in einigen Fällen 2 mA, in anderen 4 mA, bei 70 kV (Max.). Auf diese Weise wurden zwei Typen von Kurven für die Aufladungs- und Entladungsströme im bestrahlten Dielektrikum erhalten. Die Versuche zeigten, daß die 20 Minuten lange Bestrahlung völlig genügt, um die Konstanz des Ionisationsstromes zu erreichen.

Die Ergebnisse der Messungen des Aufladungs- und Entladungsstromes im Dunkeln werden in der vorstehenden Tab. 3 angeführt.

Die Tabellen 4 und 5 zeigen die Veränderungen dieser Ströme bei der Röntgenbestrahlung des Dielektrikums bei der Stromstärke 2 mA und 4 mA in der Röhre.

Die Messungsergebnisse dieser Tabellen werden in der Fig. 4 in Kurvenform dargestellt. Die Abszissen sind, wie bei den früheren Kurven, die Zeitabstände von der Einschaltung des



Einfluß der Bestrahlung auf den Entladungsstrom

Fig. 4

Feldes, die Ordinatenstromstärke in relativen Einheiten. Die Kurve „a“ im oberen und unteren Teil dieser Figur entspricht dem Dunkelstrom, die Kurven „b“ und „c“ dem ionisierten Dielektrikum; im ersteren Fall betrug die Stromstärke in der Röhre 2 mA, im letzteren 4 mA.

Ohne die Kurven des oberen Teiles der Figur, die sich auf die Aufladungsströme beziehen, näher zu betrachten, möchten wir auf die Form der Entladungsstromkurven hinweisen.

Die Tatsache, daß das ionisierte Dielektrikum größere Elek-

trizitätsmenge abgibt, als das nicht ionisierte, ist äußerst beweisend. Mit steigender Intensität der Röntgenstrahlung nimmt diese abgegebene Elektrizitätsmenge zu. Bei der Ionisation absorbiert also das Dielektrikum größere Elektrizitätsmengen als ohne Bestrahlung, wodurch die höheren Werte des Entladungsstromes bedingt werden.

§ 6. Bestimmung der Polarisation des Dielektrikums

Wie es bereits in der Einleitung erwähnt wurde, zeigte Joffé in seinen Untersuchungen über kristallinische Dielektrika, daß für diese Körper das Ohmsche Gesetz gilt, unter der Voraussetzung, daß die wirksame Potentialdifferenz am Dielektrikum sowohl durch die ihm erteilte Spannung V als auch durch die entgegengesetzte elektromotorische Kraft der Polarisation P bedingt wird. Das Ohmsche Gesetz muß also in diesem Fall folgendermaßen geschrieben werden:

$$I = \frac{V - P}{R}.$$

Die Ähnlichkeit der Vorgänge, die wir im Ceresin beobachten, mit denjenigen in Kristallen berechtigt zu der Vermutung, daß auch in unserem Fall die Abnahme des Dunkelstromes mit der Zeit durch die allmähliche Steigerung der entgegengerichteten elektromotorischen Kraft der Polarisation bedingt wird, welche die wirksame Spannung vermindert und eine Abnahme der Stromstärke zur Folge hat. Von größtem Interesse wäre es, die Größe dieser Polarisation und deren Veränderungen sowohl mit der Zeit als auch mit Steigerung der dem Dielektrikum erteilten Spannung zu erörtern. Eine unmittelbare Messung der Polarisation, wie sie von Joffé ausgeführt wurde, war unter unseren Bedingungen ziemlich schwierig; da wir aber vor allem die Größenordnung bestimmen sollten, haben wir eine andere, etwas indirektere Methode gewählt. Nehmen wir an, daß dem Dielektrikum die Spannung V_1 erteilt sei; nach einem bestimmten Zeitabstand τ sei die entgegengerichtete elektromotorische Kraft gleich P . Dann wird die wirkende Spannung $V_1 - P$ einen gewissen Strom von der Stärke I_1 bedingen. Erteilt man nun anstatt der Spannung V_1 eine solche gleich V_2 , wobei $V_2 > V_1$, so muß die wirkende Spannung am Dielektrikum im ersten Augenblick nach der Umschaltung gleich $V_2 - P$ sein und den Strom J_2 bedingen.

War die für die Umschaltung der Spannung von V_1 zu V_2 erforderliche Zeit kurz genug, so läßt sich schreiben

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{V_1 - P}{V_2 - P}.$$

Es folgt daraus

$$P = \frac{n V_1 - V_2}{n - 1},$$

wo

$$n = \frac{I_2}{I_1}.$$

Den allgemeinen Charakter der Stromveränderung bei einer solchen Umschaltung zeigt die Tab. 6. Hier ist $V_1 = 325$ Volt; $V_2 = 530$ Volt; $\tau = 5$ Min.

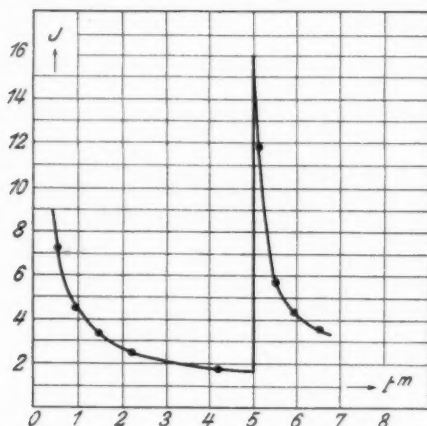
Tabelle 6

Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t	I	Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t	I
0'	Einschaltung des Feldes		250''	52,2	1,92
6''	5,6	17,86	300''	Umschaltung des Feldes	
24''	13,8	7,25	306''	8,4	11,91
52''	22,0	4,55	327''	17,2	5,81
87''	29,4	3,40	355''	23,2	4,31
131''	37,8	2,65	391''	28,0	3,57
189''	44,0	2,27			

Die auf Grund dieser Daten aufgebaute Kurve wird in der Fig. 5 dargestellt. Die Extrapolierung der Versuchsergebnisse zwischen 250'' und 306'' gestattet es, die der 300 Sek., d. h. dem Zeitpunkt der Umschaltung des Feldes entsprechenden wirklichen Werte von I_1 und I_2 mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Für den gegebenen Fall erhalten wir auf diese Weise folgende Werte: $I_1 = 1,80$; $I_2 = 16,00$.

Diesem Verfahren zur Bestimmung der Polarisation liegt die Vermutung zugrunde, daß sich die Polarisation nicht augenblicklich einstelle, sondern ein gewisser endlicher Zeitbetrag dazu erforderlich sei: es existiere also keine derartige intramolekulare Ladungsverschiebung, die es gestatten würde, die sämtlichen beobachteten Erscheinungen zu erklären. Wäre diese Annahme unrichtig, so müßte die von uns gemessene Größe P eine

deutliche Abhängigkeit von V_2 zeigen. Diese Möglichkeit wurde experimentell nachgeprüft. Es wurde die Polarisation P bei der ursprünglichen Spannung $V_1 = 325$ Volt und $\tau = 5$ Min. ge-



Messung der Polarisation des Dielektrikums

Fig. 5

messen, wobei die Spannung V_2 in den Grenzen von 530 bis 1033 Volt variiert wurde.

Die in der Tab. 7 angeführten Resultate dieser Messungen zeigen, daß trotz den so bedeutenden Veränderungen der V_2 die gemessenen P -Werte innerhalb enger Grenzen schwanken.

Tabelle 7

V_1 Volt	V_2 Volt	P Volt	V_1 Volt	V_2 Volt	P Volt
325	530	304	325	1033	308
325	650	305	325	650	299
325	1033	307	325	530	298
325	530	298	325	530	303
325	530	299	Mittelwert 302 Volt		

Es ist zu ersehen, daß die Fehlergrenze der also gemessenen P -Werte nur etwas größer ist als 1 Proz., was sich als durchaus zufriedenstellend bezeichnen läßt. Dadurch wird die Frage nach der Richtigkeit unserer Voraussetzungen entschieden.

Mittels der geschilderten Methode kann also die Größe P ziemlich genau gemessen werden, für die Bestimmung der wirklichen Spannung $V_1 - P$ reicht aber diese Genauigkeit wegen der Kleinheit der betreffenden Größe nicht mehr aus. Deswegen war es schwierig, unter unseren Bedingungen die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes in der von Joffé vorgeschlagenen Form nachzuprüfen.

Äußerst wichtig ist dennoch die Feststellung, daß die Polarisation im Ceresin binnen kurzer Frist sehr erhebliche Werte erreicht, indem sie sich bereits für $\tau = 5$ Min. um 23 Volt von der erteilten Spannung unterscheidet.

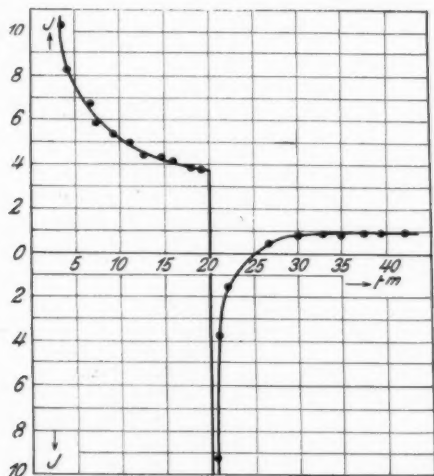
Das Vorhandensein derartiger hochgradiger Polarisierungen ist es eben, das die sämtlichen von uns beobachteten Erscheinungen beim Stromdurchgang durch Ceresin erklärt.

Um diese Schlußfolgerung nachzuprüfen, versuchten wir noch, die Größe der Polarisation P unmittelbar mittels der folgenden Methode abzuschätzen. Stellen wir uns vor, daß dem Dielektrikum irgendeine Spannung V_1 erteilt wurde, wäh-

Tabelle 8

Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t''	I	Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t''	I
0'	ein	+	19,00'	25,8	+
0,25'	2,6	38,46	20,00'	3,88	3,88
				Umschaltung des Feldes	
0,50'	4,0	25,00	20,05'	1,4	71,43
1,25'	6,2	16,13	20,25'	4,8	20,83
1,75'	7,8	12,82	20,50'	11,0	9,09
3,00'	9,8	10,20	21,00'	26,0	3,85
4,25'	12,0	8,33	22,25'	71,0	1,41
7,00'	15,2	6,58	25,00'	Der Strom ändert seine Richtung	
				+	
7,75'	17,2	5,81	27,50'	167,0	0,60
9,50'	18,6	5,38	30,25'	115,0	0,87
11,00'	20,0	5,00	32,50'	102,0	0,98
12,50'	22,4	4,46	35,00'	106,0	0,94
14,50'	23,4	4,27	37,50'	100,0	1,00
15,75'	24,2	4,13	39,50'	97,0	1,03
16,75'	25,4	3,94	41,75'	101,0	0,99
18,25'	25,4	3,94	47,75'	97,0	1,03

rend deren Einwirkung die Polarisation den Wert P erreichte. Wenn wir nun anstatt der Spannung V_1 solche von V_2 einschalten, wobei V_2 kleiner ist als V_1 und als P_1 , so ist im Laufe einiger Zeit das Vorhandensein eines entgegengerichteten Stromes zu erwarten. Dieser entgegengerichtete Strom wird so lange bestehen, bis die Polarisation P kleiner wird als V_2 ; von diesem Zeitpunkte an wird wieder ein direkter Strom fließen. Ferner muß dieser Strom so lange zunehmen, bis sich die der



Messung der Polarisation des Dielektrikums

Fig. 6

Spannung V_2 am Dielektrikum entsprechende Polarisation einstellt. Indem man die Spannung V_2 immer größer nimmt, gelangt man zu einer Abschätzung der Größe der Polarisation P . Jedenfalls läßt sich auf diese Weise die untere Grenze ihres wahrscheinlichen Wertes angeben.

Messungen dieser Art werden in der Tab. 8 angeführt. Dabei war $V_1 = 882$ Volt und $V_2 = 443$ Volt; der Wert τ betrug 20 Min.

Die Fig. 6 zeigt die Kurve der zeitlichen Veränderungen der Stromstärke. Man sieht, daß sich der vorausgesagte Verlauf der Kurve vollständig bestätigen läßt. Der entgegengerichtete

Strom, bedingt durch den Umstand, daß in diesem Fall P größer war als V_2 , erreichte ziemlich hohe Werte und dauerte 5 Min.

Der folgende Versuch wurde bei demselben Wert $V_1 = 882$ Volt, jedoch bereits mit $V_2 = 770$ Volt angestellt; τ betrug auch diesmal 20 Min. Die Tab. 9 enthält die Ergebnisse dieser Messung.

Tabelle 9

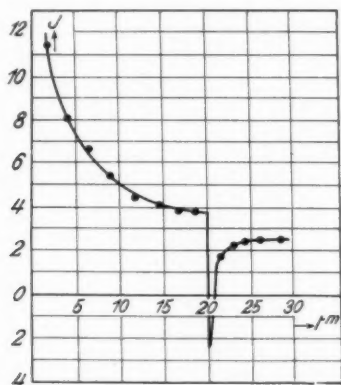
Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t''	I	Zeit vom Augenblick der Einschaltung des Feldes	t''	I
0'	ein	+	20,00'	Umschaltung des Feldes	
10''	2,0	50,00	Der Strom fließt in entgegengesetzter Richtung		
45''	5,0	20,00	20,50'	Der Strom ändert seine Richtung	
				+	
2,00'	8,8	11,36	21,50'	58,8	1,70
4,00'	12,4	8,06	23,00'	45,6	2,19
6,15'	15,0	6,67	24,30'	43,6	2,29
9,00'	18,8	5,32	26,00'	43,8	2,28
11,50'	21,8	4,59	27,75'	40,4	2,47
14,50'	24,0	4,17	28,75'	43,2	2,31
16,75'	25,2	3,97	34,20'	47,4	2,11
18,50'	26,0	3,85	38,80'	44,2	2,25

Die graphische Darstellung derselben Messungsergebnisse wird in Fig. 7 angeführt. Der entgegengerichtete Strom ist bereits bedeutend geringer und dauert nur 30 Sek.

Der letzte Versuch wurde ausgeführt bei $V_1 = 882$ Volt; $V_2 = 828$ Volt und $\tau = 20$ Min. Auch in diesem Falle ließ sich ein entgegengerichteter Strom beobachten, er dauerte aber nur 9 Sek. Diese letzte Messung berechtigt uns zu der Behauptung, daß P größer ist als 828 Volt bei der erteilten Spannung von 828 Volt. Die Versuche bringen einen unmittelbaren Beweis des Vorhandenseins sehr großer Polarisationen im Ceresin.

Sehr interessant war es, die Polarisation im ionisierten Ceresin zu messen. Wir haben derartige Messungen ausgeführt, wobei sich ergab, daß im ionisierten Dielektrikum die elektromotorische Kraft der Polarisation geringer ist, als im unbestrahlten. Es erscheint zunächst sonderbar, daß das Dielektrikum bei geringer Polarisation größere Elektrizitätsmengen bei

seiner Entladung abzugeben vermag. Das Mißverständnis läßt sich aber unschwer erklären, wenn man in Betracht zieht, daß im ionisierten Dielektrikum bei größerer Ionenmenge eine andere Verteilung der Ionen in der Tiefe des Dielektrikums vorliegt, als im unbestrahlten.



Messung der Polarisisation des Dielektrikums

Fig. 7

§ 7. Abhängigkeit der Polarisisation P von der erteilten Spannung

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der erteilten Spannung V und der dadurch erzeugten Polarisisation P gehört zweifelsohne zu Fragen von fundamentaler Bedeutung. Joffé und dessen Mitarbeiter haben diesen Zusammenhang für eine Reihe von Dielektriken, sowohl kristallinen als auch nicht kristallinen festgestellt. Es ergab sich, daß dabei die Polarisisation zunächst parallel der erteilten Spannung zunimmt, dann wird aber die Zunahme langsamer und hört endlich beinahe gänzlich auf. In diesem Falle wird bereits der Sättigungszustand im Dielektrikum erreicht. Für Quarz und Kalcit läßt sich diese Sättigung bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen erreichen. Wir haben uns ebenfalls eine analoge Aufgabe gestellt.

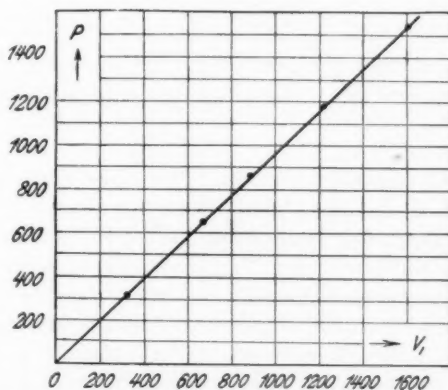
Die Messungen der P fanden nach dem im vorhergehenden Paragraph beschriebenen Verfahren statt. Die Einwirkungs-dauer des elektrischen Feldes betrug in allen Fällen 20 Min.

In der nachstehenden Tabelle werden die Messungsergebnisse angeführt. Die erste Spalte enthält die Werte der Spannung V_1 , der die gemessene Polarisation entsprach, die zweite Werte der Spannung V_2 und die dritte Werte der Polarisation P . Für einige V_1 wurden mehrere Bestimmungen ausgeführt, das endgültige Resultat stellen die Mittelwerte dar:

Tabelle 10

V_1 Volt	V_2 Volt	P Volt	V_1 Volt	V_2 Volt	P Volt
325	545	315	1214	1436	1189
325	545	317	1214	1436	1186
325	545	314	1588	1811	1542
660	886	645	1588	1811	1550
892	1114	872			

Die Zahlen der letzten Spalte zeigen, daß die Polarisation im Ceresin äußerst hohe Werte erreicht. Die Fig. 8 zeigt die



Die Abhängigkeit der Polarisation P von der erteilten Spannung V_1

Fig. 8

Abhängigkeit zwischen P und V_1 : die Abhängigkeit zwischen diesen Größen ist eine streng lineare. Auf Grund dieser Mes-

sungen läßt sich für das untersuchte Gebiet der Spannungen die folgende Beziehung feststellen:

$$P = \alpha V,$$

d. h. die elektromotorische Kraft der Polarisation ist proportional der polarisierenden Spannung.

Selbstverständlich sind wir keineswegs berechtigt, diese Gesetzmäßigkeit auch für größere Spannungen anzunehmen: es besteht kein Zweifel, daß die Zunahme der Polarisation weiter langsamer werden muß.

§ 8. **Schlußbetrachtung**

Fassen wir nun die geschilderten Ergebnisse zusammen.

Es ließen sich folgende Tatsachen feststellen:

1. Während der Einwirkung des elektrischen Feldes auf das Ceresin entsteht im letzteren eine Polarisation, dadurch wird der Umstand bedingt, daß bei dem Kurzschließen der Ionisationskammer ein entgegengerichteter Entladungsstrom auftritt. Das Dielektrikum gibt dabei eine bestimmte Elektrizitätsmenge ab.

2. Die abgegebene Elektrizitätsmenge hängt von der Dauer der vorhergegangenen Einwirkung des elektrischen Feldes auf das Dielektrikum ab. Mit steigender Einwirkungsdauer nähert sich aber die abgegebene Elektrizitätsmenge asymptotisch einem bestimmten Wert.

3. Das ionisierte Ceresin gibt bei seiner Entladung mehr Elektrizität ab, als das nicht ionisierte.

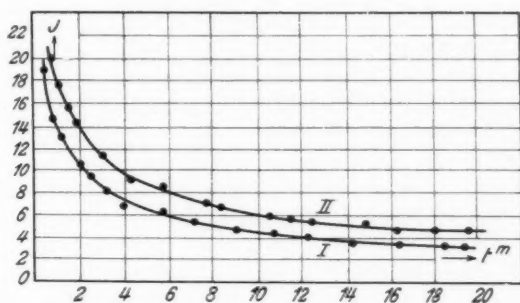
4. Es wurde eine Methode zur Messung der Polarisation im Ceresin ausgearbeitet; die Messungen zeigten, daß die entstehenden Polarisationsspannungen sehr hoch sind. Es ergab sich dabei, daß das ionisierte Dielektrikum eine geringere Polarisation besitzt, als das nicht ionisierte.

5. Die Größe der Polarisation ließ sich auch mittels einer unmittelbaren Methode abschätzen. Die Messungen ergaben eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen der P -Messung nach dem erstgenannten Verfahren.

6. Im Gebiete der Spannungen von 325—1600 Volt wurde eine Proportionalität zwischen der erteilten Spannung und der Polarisationsspannung konstatiert.

Die sämtlichen beobachteten Tatsachen lassen sich am besten auf Grund der Theorie der ionalen Leitfähigkeit fester Dielektrika erklären.

Um die Entstehung von Ionen im Ceresin bei dessen Röntgenbestrahlung unmittelbar nachzuweisen, stellten wir den folgenden abschließenden Versuch an. Das Dielektrikum wurde im Laufe von 20 Min. unter Erdung der Elektroden der Ionisationskammer mit Röntgenstrahlen belichtet. Die Bestrahlung fand also in Abwesenheit eines elektrischen Feldes statt. Nach dem Ende der Bestrahlung wurde nach einigen Sekunden ein Feld von der Spannung 977 Volt eingeschaltet. Die Strom-



Einfluß der vorhergehenden Bestrahlung auf den Aufladungsstrom

Fig. 9

stärke in der Röhre betrug 2 mA bei der Spannung von 80 kV (Max.). Es ließ sich auf diese Weise eine Veränderung des Aufladungsstromes beobachten.

Die Messungen zeigten, daß das vorher bestrahlte Dielektrikum ein langsamerer Sinken der Kurve des Aufladungsstromes ergibt, als das unbestrahlte. Die Ergebnisse werden in der Fig. 9 dargestellt; die Kurve I entspricht der Veränderung des Aufladungsstromes ohne vorhergehende Bestrahlung, die Kurve II derjenigen nach der Bestrahlung.

Diese Messungen überzeugen uns unmittelbar, daß im Dielektrikum bei dessen Röntgenbestrahlung Ionen entstehen, die durch ihre Wanderung den elektrischen Strom im Dielektrikum bedingen. Selbstverständlich ist zur endgültigen Beantwortung

dieser Frage das Studium der Potentialverteilung im Dielektrikum erforderlich. Diese Aufgabe wird nun in unserem Laboratorium in Angriff genommen.

Wir möchten auch an dieser Stelle unsern tiefsten Dank aussprechen dem Hrn. Prof. Dr. W. K. Roché für die wertvollen Hinweise, die uns seinerseits bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil wurden.

Kiew, Röntgen-physikalisches Laboratorium des Staatsröntgeninstituts, Februar 1930.

(Eingegangen 26. März 1930)

Elektronenbeugung an adsorbierten Gasschichten auf Metallen

Von E. Rupp

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

(Mit 20 Figuren)

1. Die Interferenzerscheinungen bei der Reflexion langsamer Elektronen an Metallen eröffnen neue Möglichkeiten zur Strukturanalyse der Oberflächen. Gegenüber Röntgenstrahlen sind hier die Elektronen in zweifacher Hinsicht überlegen. Sie dringen weniger tief in die Oberfläche ein, etwa 10—20 Netzebenenabstände. Die Interferenzen werden daher nur durch die obersten Netzebenen des Versuchskörpers verursacht. Eine Schicht Fremdatome auf der Oberfläche läßt die Interferenzen des Körpers entweder verwaschen erscheinen, wenn diese Schicht unregelmäßig über die Oberfläche gelagert ist, oder es werden bei regelmäßiger Anordnung der Fremdatome neue Interferenzen auftreten, aus denen die Struktur der Oberflächenschicht erschlossen werden kann. Da für Röntgeninterferenzen 1000 und mehr Netzebenen im allgemeinen in Betracht kommen, entzieht sich eine Oberflächenschicht der Röntgenstrahlanalyse.

Zum anderen ist die Wechselwirkung zwischen Elektronen und den Atomen des Versuchskörpers sehr viel inniger als bei Röntgenstrahlen. Das zeigt sich in dem Auftreten eines Brechungsindex für langsame Elektronen und kommt ebenso in den Intensitätsverhältnissen der Beugungsmaxima zum Ausdruck.

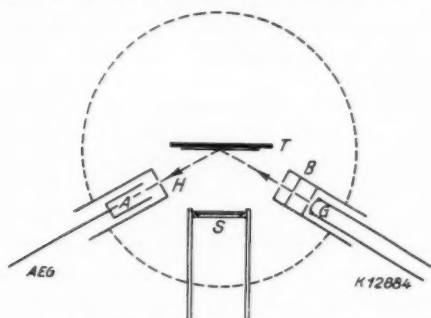
In der Erforschung der Oberflächenstruktur sind zwei Fälle auseinanderzuhalten:

- a) Die Anordnung der Atome in der obersten Schicht eines Körpers (Flächengitterinterferenzen).
- b) Die Anordnung der obersten Netzebenenfolgen (Raumgitterinterferenzen).

Die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche beschäftigen sich stets mit dem Raumgitter der obersten Schicht, wenn Wasserstoff oder Stickstoff auf die Metalle einwirkt.

Im einzelnen werden die folgenden Gaseinwirkungen untersucht:

1. Argon an Nickel,
2. Wasserstoff an Nickel,
3. Stickstoff an Nickel,
4. Wasserstoff an Eisen,
5. Stickstoff an Eisen,
6. Wasserstoff an Kupfer,
7. Wasserstoff und Stickstoff an Molybdän,
8. Wasserstoff und Stickstoff an Zirkon.



Schema der Versuchsanordnung für $\vartheta = 60^\circ$

Fig. 1

Ein Teil der Ergebnisse an Nickel und Eisen ist bereits mitgeteilt¹⁾, besonders so weit sie sich mit der Reaktion von Wasserstoff und Stickstoff an Nickel- und Eisenoberflächen befassen. Hier werden die Versuche eingehender beschrieben und durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoff-Stickstoffreaktion ergänzt.

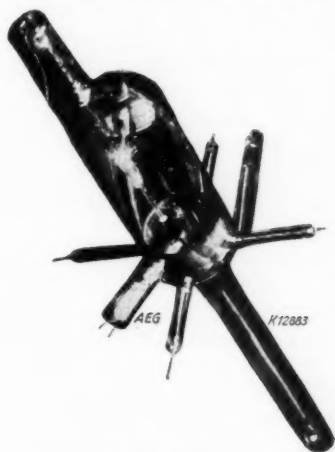
2. Untersuchungsverfahren

Die Elektronen werden an einer definierten Kristallfläche unter konstantem Einfallswinkel reflektiert und die reflektierte Elektronenmenge wird in Abhängigkeit von der Strahlgeschwin-

1) E. Rupp, Ztschr. f. Elektrochem. **35**, S. 586. 1929.

digkeit gemessen. Eine ausführliche theoretische Behandlung der hierbei auftretenden Interferenzen enthält die Untersuchung von M. v. Laue und dem Verfasser.¹⁾ Die Versuchsanordnung ist ebenfalls früher beschrieben.²⁾ Doch soll hier in Fig. 1 das Schema der Versuchsanordnung nochmals mitgeteilt werden.

Von Glühdraht *G* gehen Elektronen durch die drei Blenden *B* (0,3 mm Durchmesser); die zu untersuchende Kristallfläche befindet sich an dem Halter *T*. Die reflektierten Elektronen gelangen durch eine Blende von 0,5 mm bei *H* in den Auffänger *A*,



Versuchsröhre

Fig. 2

eine Metallhülse von 2 mm Durchmesser und etwa 15 mm Länge. Der Einfallswinkel des Strahles zum Kristall beträgt in Fig. 1 $\vartheta = 60^\circ$. In derselben Weise wurden auch Versuchsaapparaturen mit $\vartheta = 10^\circ, 30^\circ$ und 75° ausgeführt. Durch ein elektrisch heizbares Schiffchen *S* kann Schmelzgut verdampft und auf *T* niedergeschlagen werden.

Die Ausführungsform der Versuchsröhre ist in Fig. 2 zu sehen. Links befindet sich die Glühkathode mit den Blenden, nach hinten geht der Ansatz mit dem Auffänger. Ein Netz

1) M. v. Laue u. E. Rupp, Ann. d. Phys. [5] 4. S. 1097. 1930.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. [5] 3. S. 497. 1929.

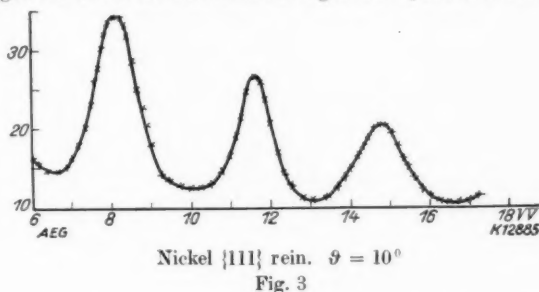
parallel der Röhrenachse verhindert die Einwirkung von Glasaufladungen auf den Elektronenstrahl. Die ganze Apparatur ist an vier Stützen in die Vakuumröhre eingeschmolzen. Nach unten geht ein Kühlsack, nach rechts hinten das Verbindungsrohr zur Pumpe. Das oben in die Röhre eingeschmolzene Glühdrahtgestell gestattet die Apparatur durch Elektronenbeschichtung zu entgasen oder Metall auf den Träger *T* aufzudampfen. An Stelle des dünnen Glühdrahtes in Fig. 2 tritt dann ein Wolframschiffchen. Dieses wird mit dem Strom eines Stromwandlers geblüht. Ist das Schmelzgut verdampft, so kann das Schiffchen weiterhin als Glühelektronenquelle zur Entgasung benutzt werden. Zur Elektronenbeschichtung wird zwischen Glühkathode und Apparatur eine Spannung von 10–20 kV angelegt. Der Elektronenstrom beträgt einige mA. Die Versuchsröhre ist innen mit Calcium verspiegelt. Der Kühllansatz steckt in flüssiger Luft, die Pumpleitung führt als U-Rohr ebenfalls noch durch ein Kühlgefäß mit flüssiger Luft. Während der Versuche wird dauernd gepumpt.

Alle in Fig. 2 sichtbaren Teile der Versuchsanordnung sind geerdet durch einen Einschmelzdraht der Stützen. Der Glühdraht *G* liegt auf negativer Spannung, die variiert wird. Der Auffänger *A* liegt zusammen mit dem Elektrometer an einer Gegenspannung V_g , um langsame Elektronen abzuhalten. In der vorliegenden Untersuchung wird die Gegenspannung ebenfalls variiert, sie beträgt stets 0,9 der Spannung V am Glühdraht, so daß im wesentlichen nur Elektronen ohne Geschwindigkeitsverlust in den Auffänger gelangen. Bei den hier zu beschreibenden Versuchen sind positive Ionen im Strom zum Auffänger nicht nachweisbar.

3. Versuche an reinem Nickel

Von den untersuchten Metallen mußten stets die Interferenzen am reinen Metall zuerst gemessen werden. Für Nickel wurde folgendermaßen vorgegangen: Am Halter *T* wird ein Nickelblech befestigt, das mit einer Rasierklinge blank geschabt war. In ein Wolframschiffchen aus 0,04 mm dickem Wolframblech wird Nickel angeschmolzen in einer anderen Röhre und das Gestell mit dem Schiffchen in die Versuchsröhre Fig. 2 eingeschmolzen. Als Durchführungen werden Einschmelzsockel für 35 Amp. benutzt. Der Heizstrom für das Schiffchen beträgt

aber meist 10 Amp. Die Versuchsröhre wird durch Elektronenbeschießung gut entgast. Darauf wird Nickel verdampft und auf T' niedergeschlagen. An dieser aufgedampften Nickelschicht, die etwa $\frac{1}{1000}$ mm dick sein dürfte, wird die Elektronenreflexion gemessen. Die so erhaltenen Interferenzkurven sind in Fig. 3 wiedergegeben. $V_0 = 0,9$ der Spannung V . Der Einfallswinkel ϑ beträgt 10° . Als Abszissen sind in Fig. 3 die Quadratwurzeln aus



der Spannung V aufgetragen; als Ordinaten die reflektierten Elektronenmengen in willkürlichen Einheiten. Eine Auswertung der Kurven erfolgt an Hand der Zahlentafel I mit Hilfe der wiederholt mitgeteilten Beziehung $E_0 = \frac{150}{4} \left(\frac{n}{d} \right)^2 - V \cos^2 \vartheta$.

Ni {111}. $\vartheta = 10^\circ$

V	67	132	215
n	3	4	5
E_0	16	16	17

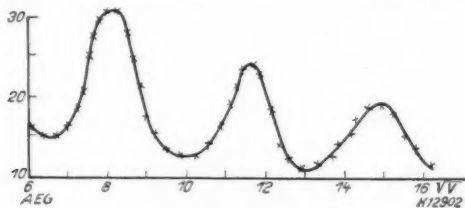
Zahlentafel I

In der Zahlentafel I bedeutet V Spannung im Beugungsmaximum, n Ordnungszahl der Interferenzen, E_0 inneres Gitterpotential. Die Gitterkonstante aus Röntgenuntersuchungen beträgt für Nickel 3,54 Å. Die gefundenen Beugungsmaxima erhalten eine vollständige Erklärung, wenn man annimmt, daß das aufgedampfte Nickel sich in der {111}-Fläche orientiert hat und daß das innere Gitterpotential im Mittel 16 Volt beträgt. Die Faserstruktur der aufgedampften Schichten und das innere Gitterpotential ist aus früheren Untersuchungen bereits bekannt.¹⁾

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. [5] 1. S. 801. 1929.

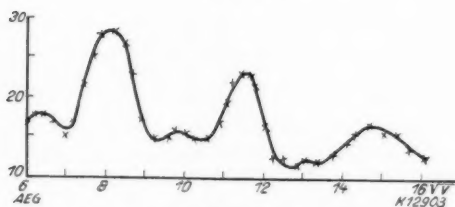
4. Argon auf Nickel

In die Versuchsrohre wird nach dem Aufdampfen der Nickelschicht reines Argon von 0,01 mm Hg hineingegeben und etwa 10 Min. stengelassen. Darauf wird abgepumpt bis zum Hochvakuum und anschließend die Elektronenreflexion gemessen. Fig. 4. Die Beugungsmaxima liegen bei der gleichen Voltgeschwindigkeit wie in Fig. 3. Ihre Höhe aber etwas abgenommen, so das Maximum $n = 3$ von 34 auf 31.



Argon auf Ni 0,01 mm Hg
sofortige Messung

Fig. 4



Argon auf Ni 0,01 mm Hg
nach 2 Tagen

Fig. 5

Die Abnahme liegt jedoch innerhalb der Versuchsfehler; sie läßt sich nicht auf eine Einwirkung der Argonatome zurückführen. Eine Tiefenwirkung des Argons auf Nickel ist jedenfalls nicht nachweisbar.

Läßt man jetzt die Versuchsrohre 2 Tage stehen bei dauernder Kühlung mit flüssiger Luft, aber ohne erneut auszuheizen, und mißt danach die Elektronenreflexion, so erhält man die Kurve der Fig. 5. Zu den Maxima des Nickels sind neue kleine Maxima hinzugetreten bei 41, 96 und 170 Volt. Diese Veränderungen der Nickelkurven könnten die Annahme nahelegen,

Argon habe die Nickeloberfläche in irgendeiner gesetzmäßigen Weise umgelagert. Nun erhält man aber die gleichen Maxima, nur sehr viel stärker, wenn Wasserstoff auf die Nickeloberfläche einwirkt, wie im folgenden Abschnitt 5 beschrieben wird. Da aber während der Zeit von 2 Tagen Wasserstoff aus den Metallteilen und aus den Glaswänden der Versuchsröhre herausdiffundiert sein kann, sind sehr wahrscheinlich diese neuen Maxima nicht einer Argonwirkung sondern einer Wasserstoffwirkung zuzuschreiben. Dafür spricht auch, daß man bei gleicher Voltlage auch dann die neuen Maxima findet, wenn man die reine ausgeheizte Nickeloberfläche 4 Tage im Vakuum stehen läßt und nun wieder mißt. Man wird daher zusammenfassen können: Argon bewirkt keine Veränderungen an der Nickeloberfläche, außer vielleicht einer geringen Verbreiterung der Nickelmaxima, die durch unregelmäßig verteilte Argoneinschlüsse in die Poren der Nickeloberfläche erklärt werden kann.

5. Wasserstoff auf Nickel

Zur Untersuchung der Einwirkung von Wasserstoff auf Nickel läßt man auf die reine aufgedampfte Nickeloberfläche Wasserstoff hinzutreten durch Erhitzen eines Palladiumröhrchens mit der Bunsenflamme. Der Druck in der Versuchsröhre wurde zu 10^{-4} mm Hg gemessen.¹⁾ Der Wasserstoff bleibt etwa 10 Min. in der Versuchsröhre und wird dann abgepumpt. Etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nach Wasserstoffeinlaß wird die Elektronenreflexion gemessen. Bei allen diesen Messungen wird stets von kleinen Voltgeschwindigkeiten zu größeren übergegangen, um nicht durch schnelle Elektronen die Oberfläche zu verändern. Die Messung selber dauert etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Der Glühelektronenstrom zwischen Glühdraht *G* und den Blenden *B* ist von der Größe 10^{-4} bis 10^{-3} Amp.; der reflektierte Elektronenstrom in der Größenordnung 10^{-11} Amp. Die gefundenen Beugungsmaxima zeigt Fig. 6a. Ihre Deutung gibt Zahlentafel 2.

H₂ auf Ni. $\vartheta = 10^\circ$

<i>V</i>	41	67	96	132	170	215
<i>n</i>	2,5	3	3,5	4	4,5	5
<i>E</i>	17	16	17	16	16	17

Zahlentafel 2

1) Bei den Druckangaben dieser Untersuchung kann nicht gesagt werden, ob sie auch für die Metalloberfläche gelten.

Zu den Nickelmaxima sind also neue Maxima hinzugetreten, die durch halbe Ordnungszahlen erklärt werden können bei gleichem Gitterpotential. Die Nickelmaxima selber sind etwas verbreitert, aber in ihrer Voltlage nicht merklich verschoben. Wasserstoff auf reines Nickel bewirkt also das Auftreten halbzahliger Interferenzen. Über Deutungsmöglichkeiten der halbzahligen Interferenzen sei auf die Untersuchung von M. v. Laue

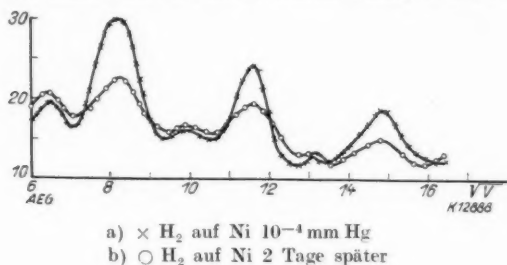


Fig. 6

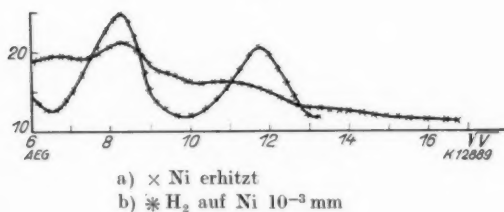


Fig. 7

und dem Verfasser¹⁾ verwiesen. Hier sei nur die experimentelle Tatsache hervorgehoben.

Läßt man jetzt die Röhre 2 Tage bei Hochvakuum stehen und mißt wieder die Elektronenreflexion, so erhält man die Kurve der Fig. 6b. Die Maxima liegen alle noch bei der gleichen Voltlage, aber während die halbzahligen Maxima ihre Intensität praktisch nicht geändert haben, sind die Nickelmaxima sehr viel niedriger und breiter geworden. Der an Nickel adsorbierte Wasserstoff hat also bei langdauernder Einwirkung das Nickelgitter verändert. Es ist unregelmäßiger geworden. Worin dieses Unregelmäßigwerden im einzelnen besteht, darüber sagen unsere

1) M. v. Laue u. E. Rupp, a. a. O.

Versuche nichts aus. Wir wollen diese durch Wasserstoff bewirkte Umordnung und Unordnung des Nickelgitters mit *Auflockerung* bezeichnen und können dann sagen: Wirkt Wasserstoff bei Zimmertemperatur lange Zeit auf eine Nickeloberfläche ein, so wird die Oberfläche aufgelockert.

Diese Auflockerung des Nickelgitters läßt sich wieder rückgängig machen und ebenso kommen die halbzahligen Maxima zum Verschwinden, wenn man die Nickeloberfläche erneut hoch erhitzt. Eine solche Kurve zeigt Fig. 7a. Die halbzahligen Interferenzen sind verschwunden, die ganzzahligen aber bleiben breiter und erreichen nicht die Höhe wie in Fig. 3. Offenbar ist durch die Erhitzung die Faserstruktur der aufgedampften Nickelschicht teilweise zerstört worden durch Rekristallisation der Nickeloberfläche. Diese Verbreiterung ist also von der Verbreiterung durch Auflockerung grundsätzlich verschieden.

Eine sehr starke Auflockerung des Nickelgitters erhält man, wenn man Wasserstoff bei einem Druck von 10^{-3} mm Hg zugibt und eine Glimmentladung mit 440 Volt und einigen Milliampere etwa 1 Sek. lang durch die Röhre schießt, wie es bei der Messung in Fig. 7b geschehen ist. Der Wasserstoff wird sofort wieder abgepumpt und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde nach der Glimmentladung wird gemessen. Die Nickelmaxima sind ganz flach geworden, liegen aber bei der gleichen Voltlage. Die halbzahligen Maxima sind noch angedeutet. Die Glimmentladung hat also das Gitter sehr stark aufgelockert.

6. Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Gitterauflockerung

Die Versuche in Fig. 6a und 6b haben gezeigt, daß eine deutliche Verbreiterung der Nickelmaxima erst eintritt, nachdem Wasserstoff einige Zeit auf die Nickeloberfläche einwirkte. Es war danach zu erwarten, daß diese Verbreiterung bei höheren Temperaturen schon in kürzeren Zeiten hervortritt. Die Messungen bestätigen diese Erwartung, wie die Kurven, Fig. 8a, b und c zeigen. In Fig. 8a wirkt Wasserstoff von 10^{-4} mm Hg auf die Nickeloberfläche 10 Min. lang ein, darauf wird abgepumpt und die Elektronenreflexion wird etwa $\frac{1}{2}$ Std. nach Wasserstoffeinlaß bei Zimmertemperatur gemessen. Diese Kurve ist in Fig. 8a als sofortige Messung bezeichnet. Die Kurve fällt praktisch zusammen mit der in Fig. 6a. 5 Stunden nach

Wasserstoffeinlaß wird ein zweites Mal gemessen. Die halbzahligen Maxima haben ein klein wenig zugenommen, die Nickelmaxima sind erniedrigt und stark verbreitert worden, so ist das Maximum $n = 3$ von 29 auf 23 gesunken. Nach weiterer Wasserstoffeinwirkung, 24 Stunden nach Wasserstoffeinlaß, haben die halbzahligen Maxima noch ihre gleiche Höhe, die Nickelmaxima sind aber weiter gesunken, jedoch nicht mehr in demselben Be-

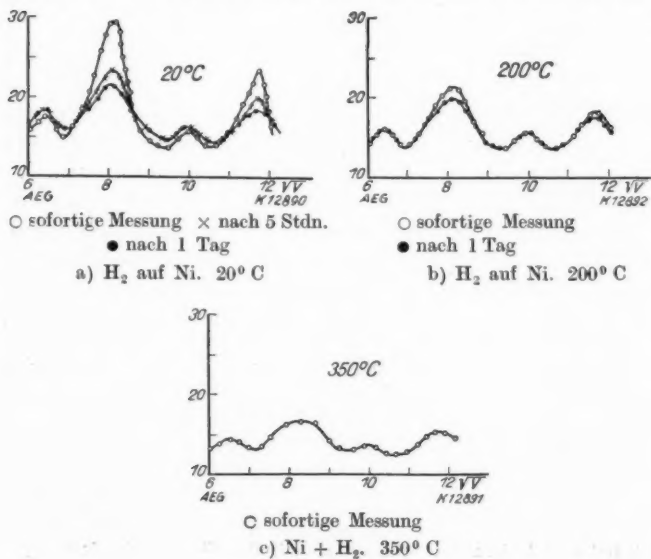


Fig. 8

trag wie vorher, so das Maximum $n = 3$ von 23 auf 21. Wir können zusammenfassend sagen: Wasserstoff lockert das Nickelgitter bei Zimmertemperatur in genügend langer Einwirkungszeit auf. Der Grad der Auflockerung strebt einem zeitlichen Grenzwert zu.

Dieser Grenzwert wird bei höheren Temperaturen viel schneller erreicht. Die Messung in Fig. 8b wurde durchgeführt, während das Nickelblech mit der aufgedampften Schicht durch eine Heizvorrichtung auf etwa $200^\circ C$ erhitzt worden war. Wasserstoff wurde zugegeben wie oben und $1/2$ Stunde nach der

Wasserstofffüllung wurde die Kurve 8b gemessen. Die Nickelmaxima sind wesentlich breiter als vorhin; teils rührt diese Verbreiterung von einer Gitterauflockerung her, teils ist es rein thermische Verbreiterung am Nickelgitter, wie sie für Röntgenstrahlen bekannt ist. Die Temperatur wird während eines Tages konstant gehalten und darauf die Elektronenreflexion wieder gemessen. Die Nickelmaxima sind jetzt gesunken, so das Maximum $n = 3$ von 22 auf 20, aber weit nicht in dem Betrag wie bei Zimmertemperatur und eintägiger Einwirkung.

Wurde die Temperatur auf etwa 350°C erhöht, so ergab die Messung $\frac{1}{2}$ Stunde nach Wasserstoffeinlaß die Kurve 8c mit breiten und niedrigen Nickelmaxima. Auch die halbzahligen Maxima sind hier breiter geworden.

Wir können zusammenfassen: Mit steigender Temperatur wird die Gitterauflockerung beschleunigt, sie strebt aber mit der Temperatur und mit der Zeit einem Grenzwert zu, der wohl von der Menge des zur Verfügung stehenden auflockernden Wasserstoffs abhängt. Die thermische Verbreiterung der Nickelmaxima scheint mit steigender Temperatur dauernd anzusteigen.

7. Wasserstoff und Stickstoff auf Nickel

Die Auflockerung des Nickelgitters durch Wasserstoff ist wesentlich beteiligt an der Reaktion zwischen H_2 und N_2 zu Ammoniak, wobei die Nickeloberfläche als Katalysator dient. Das Verfahren der Elektronenbeugung vermag hier Einblicke zu gewähren in einfache chemische Reaktionen und deren Stufen zu erfassen.

Zunächst lassen wir Wasserstoff und Stickstoff nacheinander auf die Nickeloberfläche einwirken. Wasserstoff wird bei einem Druck von 10^{-4} mm Hg in die Versuchsröhre gegeben und 2 Tage einwirken gelassen. Die Nickeloberfläche wird bei Zimmertemperatur aufgelockert, wie Fig. 9a zeigt. Dieselben Erscheinungen wie bei Fig. 6b treten wieder auf.

Jetzt wird Stickstoff in die Röhre gebracht, der durch Erhitzen von Kaliumazid hergestellt wurde, bis zu einem Druck von 10^{-3} mm Hg. Wieder wird abgepumpt und etwa 20 Min. nach der Stickstoffzuführung die Elektronenreflexion gemessen. Wie stets in dieser Untersuchung wird von kleinen zu größeren Voltgeschwindigkeiten übergegangen, um Reaktionen durch schnelle Elektronen zu vermeiden. An Stelle der Kurve 9a mit

halbzahligen Maxima erhält man jetzt die Kurve 9b. Die halbzahligen Maxima fehlen vollkommen, die Nickelmaxima sind breit und undeutlich geworden. Ihre Voltlage ist erhalten geblieben. An dem aufgelockerten Nickelgitter ist also der Wasserstoff mit Stickstoff in Reaktion getreten, das Reaktionsprodukt, wahrscheinlich Ammoniak, lagert sich über die Oberfläche und verwischt die Interferenzen an der reinen Nickelfläche. Die Reaktion kann nicht durch Elektronen hervorgerufen sein, wie noch besonders die Messungen in Fig. 11 zeigen.

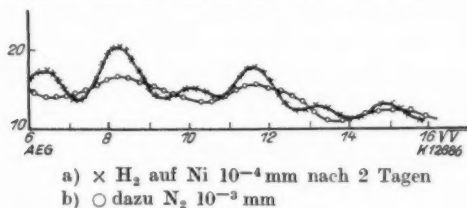


Fig. 9

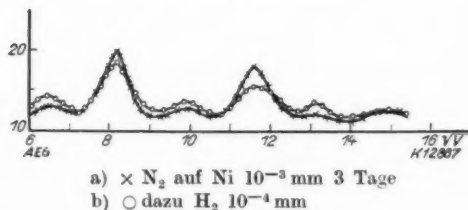


Fig. 10

Es fragt sich, ob eine Auflockerung des Nickelgitters zur Einleitung der Reaktion notwendig ist. Dazu wurde auf die reine Nickeloberfläche Stickstoff eingelassen bei einem Druck von 10^{-3} mm Hg und eine halbe Stunde nach Einlaß an der wieder hochevakuierten Versuchsröhre die Elektronenreflexion gemessen. Die hierbei erhaltene Kurve fällt nahe mit Fig. 4 zusammen, wie sie bei Argoneinlaß gewonnen wurde. Läßt man die Versuchsröhre in diesem Zustand 3 Tage stehen und mißt wieder, so treten die halbzahligen Maxima in Fig. 10a wieder auf. Läßt man jetzt auf die Nickeloberfläche Wasserstoff hinzutreten, unter den gleichen Bedingungen wie oben, bei einem Druck von 10^{-4} mm, so verstärken sich die halbzahligen Maxima

etwas, die Nickelmaxima werden ein wenig niedriger. Daraus ist zu schließen, daß Stickstoff ganz ähnlich wie Argon das Nickelgitter nicht beeinflußt, weder halbzahlige Maxima hervorruft, noch es auflockert. Die nach einigen Tagen auftretenden halbzahligen Maxima rühren von Wasserstoff her, der aus den Metallteilen der Röhre herausgekommen ist, denn diese Maxima werden durch Wasserstoff verstärkt. An dem nicht aufgelockerten Nickelgitter findet keine Reaktion zwischen N_2 und H_2 statt, alle Maxima bleiben erhalten.

Wir haben gesehen, daß die Gitterauflockerung durch höhere Temperatur beschleunigt wird. Ist die Reaktion zwischen N_2 und H_2 an eine Auflockerung gebunden, so wird diese Reaktion bei höheren Temperaturen viel schneller auftreten als bei Zimmertemperatur. Diese Folgerung wurde in der Versuchsreihe der Fig. 11 geprüft.

Zunächst werden Stickstoff und Wasserstoff zu etwa gleichen Volumteilen bei 10^{-3} mm auf die Nickeloberfläche eingelassen und wirken 10 Min. lang auf die Fläche ein. Darauf wird abgepumpt und $1/2$ Stunde nach Gaseinlaß wird die Elektronenreflexion gemessen. Die Kurve ist in Fig. 11a wiedergegeben. Die Nickelmaxima sind scharf und hoch, ebenso sind die halbzahligen Maxima deutlich vorhanden. Bei dieser sofortigen Messung hat also eine Reaktion nicht stattgefunden.

Macht man aber denselben Versuch bei etwa $150^\circ C$ (Fig. 11b), so findet man $1/2$ Stunde nach Gaseinlaß äußerst breite Nickelmaxima und undeutlich gewordene halbzahlige Maxima. Das Gitter ist aufgelockert, die Reaktion hat schon eingesetzt. Unter den gleichen Bedingungen findet man bei $250^\circ C$, Fig. 11c, überhaupt keine Maxima mehr. Nur schwach angedeutet ist das Maximum bei 64 Volt. Die Reaktion hat hier sofort vor sich gehen können. Eine Gashaut verhindert die Elektroneninterferenzen am reinen Nickel.

Mit diesen Versuchen dürfte der Nachweis erbracht sein,

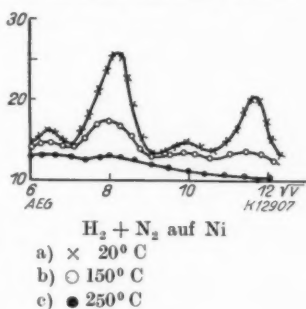
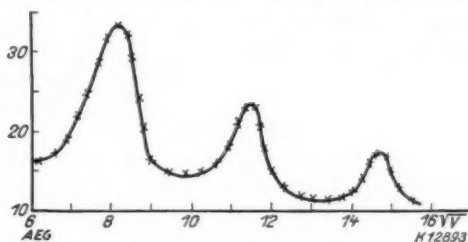


Fig. 11

daß zur Reaktion zwischen H_2 und N_2 an der Nickeloberfläche eine Auflockerung des Nickelgitters vorangegangen sein muß. Die Auflockerung selber kann man sich etwa im Sinne Taylors¹⁾ als herausgewachsene Pyramiden von Nickelatomen aus der ebenen Fläche denken. Unsere Versuche geben darüber keine unmittelbare Auskunft. Wenn es aber einmal gelungen ist, die Intensitäten der Interferenzen rechnerisch zu verfolgen, so werden aus der Verbreiterung auch Folgerungen über die Struktur der Auflockerung möglich sein.

8. Wasserstoff und Stickstoff auf Eisen

In derselben Weise wie an Nickel wurde auch an Eisen die Einwirkung des Wasserstoffes untersucht und die Reaktion zwischen H_2 und N_2 mit Eisen als Katalysator. Hier verläuft



Eisen $\{110\}$ rein. $\vartheta = 10^\circ$

Fig. 12

aber die Gitterauflockerung und die Reaktion so schnell, daß man die einzelnen Stufen nicht so deutlich verfolgen kann wie an Nickel.

Zunächst seien die Interferenzen an reinem Eisen mitgeteilt. Auf ein blank geschabtes Eisenblech wird Eisen aufgedampft und an dieser Fläche bei einem Einfallswinkel $\vartheta = 10^\circ$ die Elektronenreflexion gemessen. $V_g = 0,9$ der Spannung V . Die erhaltenen Maxima zeigt Fig. 12. Abszisse ist wieder die Wurzel aus der Voltgeschwindigkeit, Ordinate die Elektronenmenge in willkürlichem Maß. Zahlentafel 3 gibt die Auswertung unter der Annahme, daß die $\{110\}$ -Fläche des Eisens spiegelt ($d = 2,08$)

Für E_0 findet man im Mittel 15 Volt, also einen etwas kleineren Wert als an Nickel. Läßt man die Eischicht einige

1) H. S. Taylor, Ztschr. f. Elektrochem. **35**, S. 542. 1929.

Zeit im Hochvakuum stehen, so treten bald halbzahlige Maxima auf, die wohl wieder als Wasserstoffwirkung zu erklären sind.

Fe {110}. $\vartheta = 10^\circ$

V	70	138	220
n	3	4	5
E_0	15	14	16

Zahlentafel 3

Läßt man, wie oben an Nickel, Wasserstoff auf Eisen ein, bei einem Druck von 10^{-4} mm Hg, so findet man $\frac{1}{2}$ Stunde nach Gaseinlaß die Kurve der Fig. 13a. Halbzahlige Maxima

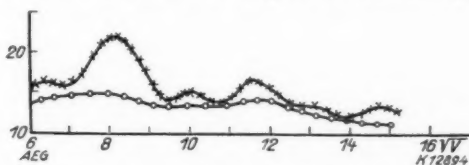
a) \times H_2 auf Fe 10^{-4} mm Hgb) \circ dazu N_2 10^{-3} mm Hg

Fig. 13

sind hinzugekommen, wie die Analyse in der Zahlentafel 4 zeigt. Die ganzzahligen Maxima sind erniedrigt und verbreitert, so das Maximum $n = 3$ von 33 auf 24. Wasserstoff vermag also das Eisengitter schon bei Zimmertemperatur nach halbstündiger Einwirkungszeit aufzulockern.

 H_2 auf Fe

V	45	70	100	138	178	220
n	2,5	3	3,5	4	4,5	5
E_0	14,5	15	15	14	13	16

Zahlentafel 4

Läßt man auf diese Eisenfläche Stickstoff hinzutreten bei einem Druck von 10^{-3} mm und mißt wieder $\frac{1}{2}$ Stunde nach Stickstoffzutritt, so erhält man die Kurve der Fig. 13b. Die halbzahligen Maxima sind verschwunden. Ganz undeutlich sind noch die Eisenmaxima zu erkennen. Das Reaktionsprodukt von Stickstoff und Wasserstoff bedeckt die Eisenoberfläche und verhindert die Interferenzen. Im Gegensatz zu Nickel vermag

also Wasserstoff die Eisenoberfläche nach kurzzeitiger Einwirkung aufzulockern. An dem aufgelockerten Gitter erfolgt sofort die Reaktion zu Ammoniak, wenn Stickstoff hinzutritt.

Die Reaktion tritt hier auch dann ein, wenn man erst Stickstoff und dann Wasserstoff einläßt; Stickstoff selbst aber ruft keine halbzahligen Maxima hervor. Er verbreitert nur die Eiseninterferenzen. Diese Verbreiterung ist stärker als die von Nickel durch Argon.

9. Wasserstoff auf Kupfer

Die Versuche an Kupfer wurden zunächst nicht an einer aufgedampften Schicht mit Faserstruktur ausgeführt, sondern an der (100)-Ebene eines aus der Schmelze gezogenen Einkristalls. Die spiegelnde Fläche ist also im voraus bekannt. Der Netzebenenabstand d ist 3,59 Å. Die Versuchsapparatur entsprach genau der in Fig. 1 angegebenen. Der Einfallswinkel ϑ war 60°. $V_g = 0,9$ der Spannung V . Die Kristallfläche wurde durch Elektronenbeschießung stark erhitzt und darauf die Elektronenreflexion gemessen. Die erhaltene Kurve ist in Fig. 14 wiedergegeben. Als Abszisse ist die Voltgeschwindigkeit der Elektronen aufgetragen. Zahlentafel 5 gibt die Auswertung der Kurve.

Cu (100). $\vartheta = 60^\circ$

V	21	54	92	134	185
n	2,5	3	3,5	4	4,5
E_0	13,0	12,5	12,8	13,0	12,5

Zahlentafel 5

Man kann alle auftretenden Maxima deuten durch ein inneres Gitterpotential $E_0 = 12,8$ und durch Hinzunahme halbzahliger Maxima. Halbe Ordnungszahlen wurden auch in einer Untersuchung von Farnsworth¹⁾ gefunden, während die Untersuchung des Verfassers²⁾ an aufgedampftem Kupfer nur ganzzahlige Maxima ergeben hat. Der von Farnsworth mitgeteilte Gang des inneren Gitterpotentials E_0 mit der Strahlgeschwindigkeit konnte vom Verfasser weder hier noch früher beobachtet werden. E_0 ist innerhalb der Versuchsfehler konstant.

1) H. E. Farnsworth, Phys. Rev. **34**. S. 678. 1929.

2) E. Rupp, Ann. d. Phys. [5] **1**. S. 801. 1929.

An Kupfer traten also am Einkristall hier und bei Farnsworth halbzahlige Maxima auf. An den aufgedampften Kupferschichten sind nur ganzzahlige Maxima gefunden worden. Das Kupfer des Einkristalls aber ist wohl während seiner Vorgeschichte mit Wasserstoff zusammengekommen. So hat Farnsworth seinen Kristall in Wasserstoff erhitzt. Es lag

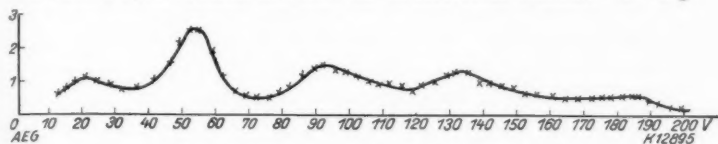
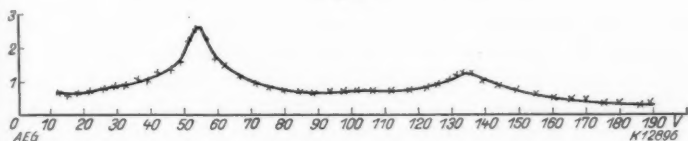
Kupfer (100) $\vartheta = 60^\circ$. Einkristallfläche

Fig. 14



Cu aufgedampft auf (100)

Fig. 15

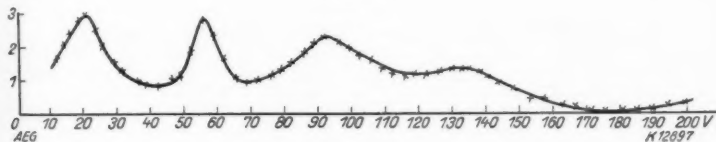
 H_2 auf Cu. 10^{-3} mm Hg

Fig. 16

daher die Vermutung nahe, daß auch am Kupfereinkristall die halbzahligen Maxima durch Wasserstoff verursacht werden.

Um diese Frage zu prüfen, wurde auf die Einkristallfläche Kupfer aus einem Wolframschiffchen aufgedampft und danach die Elektronenreflexion gemessen. Die jetzt auftretenden Maxima gibt Fig. 15 wieder. Sie fallen mit den ganzzahligen Maxima der Fig. 14 zusammen. An den aufgedampften mit Wasserstoff noch nicht in Berührung gekommenen Flächen sind also nur ganzzahlige Maxima vorhanden.

Daß die halbzahligen aber durch Wasserstoff verursacht werden, zeigt der folgende Versuch. Auf die Einkristallober-

fläche mit der aufgedampften Kupferschicht wird Wasserstoff eingelassen bei einem Druck von 10^{-3} mm. Die Beugungsmaxima nach einstündiger Einwirkungszeit gibt Fig. 16 wieder. Die Maxima liegen an denselben Stellen wie Fig. 14 und in Zahlen-
 tafel 5. Die halbzahligen Maxima sind jedoch sehr viel intensiver geworden, während die Kupfermaxima etwa gleich geblieben sind.

Die Untersuchungen an Kupfer lassen sich zusammenfassen: An Kupferkristallen, die mit Wasserstoff in Berührung kamen, treten halbzahlige Maxima auf; hingegen zeigt Kupfer, das noch nie mit einem Gas in Berührung stand, nur ganzzahlige Maxima.

Erwähnt sei, daß an Eiseneinkristallen ebenfalls halbzahlige Maxima auftreten, die an aufgedampften Eisenschichten fehlen.

10. Wasserstoff und Stickstoff auf Molybdän

Die Untersuchung an reinem Molybdän ergab ein sehr starkes Maximum bei 68 Volt und zwei undeutliche bei 15 und 135 Volt, Fig. 17, $\vartheta = 60^\circ$, $V_g = 0,9$ der Spannung V . Die spiegelnde Fläche wurde durch Verdampfen eines Molybdändrahtes im Hochvakuum niedergeschlagen. Nimmt man an, daß sie an der $\{110\}$ -Ebene spiegelt, so erhält man die folgende Zuordnung der Maxima ($d = 2,22$ Amp.), Zahlentafel 6.

Mo $\{110\}$

V	16	68	(134)
n	1,5	2	2,5
E_g	13	13,5	14,0

Zahlentafel 6

Daß die kleinen Maxima halbzahligen Ordnungen zukommen, wird erst durch die folgenden Versuche bei Wasserstoffeinwirkung auf die Molybdänfläche bewiesen. Wieder wird Wasserstoff eingelassen bis zu einem Druck von 10^{-3} mm. Um eine bessere Adsorption zwischen Wasserstoff und Molybdän zu erreichen, wird bei diesem Druck eine Glimmentladung durch die Röhre geschickt. Als Kathode dient hierbei die Molybdänschicht, als Anode der Molybdändraht, der an Stelle des üblichen Wolframschiffchens oben in Fig. 2 in die Röhre eingeschmolzen ist. Als Spannung für die Glimmentladung wird eine Batterie von 440 Volt verwendet. Es wird 10 mal eine kurze Entladung von etwa 1 Sek. Dauer durch die Röhre geschickt bei einer Stromstärke von einigen Milliampere. Darauf wird die Elektronenreflexion gemessen. Die erhaltenen Maxima

zeigt Fig. 18a. Die Voltlage der Maxima ist die gleiche wie für reines Molybdän. Das halbzahlige Maximum bei 17 Volt ist sehr viel schmaler und höher geworden, es ist von 12 auf 66 gestiegen. Das Molybdänmaximum bei 68 Volt ist ebenfalls

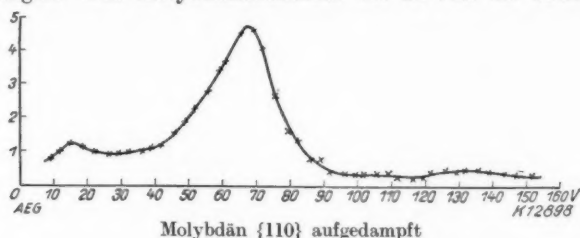


Fig. 17

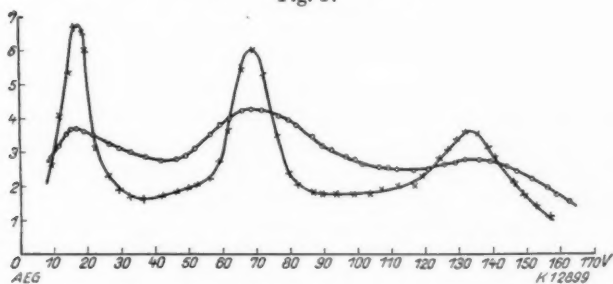
a) \times H_2 auf Mo, 10^{-3} mm Hg b) \circ N_2 auf Mo, 10^{-3} mm Hg

Fig. 18

schmäler geworden, ohne jedoch im gleichen Maße zuzunehmen. Sehr stark herausgekommen ist auch das andere halbzahlige Maximum bei 134 Volt.

An Molybdän verursacht also Wasserstoffeinwirkung ebenfalls das Auftreten halber Ordnungszahlen.

Einen ganz anderen Kurventyp erhält man bei der durch Glimentladung unterstützten Adsorption von Stickstoff auf Molybdän, Fig. 18b. Stickstoff wird aus Kaliumazid erzeugt und bei einem Druck von 10^{-3} mm auf die reine Molybdänfläche eingelassen. Die Glimentladung ist dieselbe wie oben für Wasserstoff. Die Kurve der Elektronenreflexion zeigt jetzt das Maximum bei 17 Volt ganz breit und niedrig, ebenso ist das andere halbzahlige Maximum verflacht. Das Molybdänmaximum ist aber ebenfalls verbreitert und niedriger geworden.

Es scheint, als ob Stickstoff mit Molybdän eine Verbindung eingegangen wäre mit einem Gitterabstand, der von dem des Molybdäns nicht so sehr abweicht. Andererseits scheint Stickstoff an Molybdän halbzahlige Maxima hervorzurufen, denn es ist nicht anzunehmen, daß Wasserstoff in solchen Mengen hätte frei werden können, um das Maximum bei 17 Volt in Fig. 17 von 11 auf 36 zu erhöhen, wie es Fig. 18b anzeigt. Hier hätten wir einen ersten Fall, daß ein anderes Gas als Wasserstoff halbzahlige Maxima hervorrufen kann.

Nun bedeuten halbe Ordnungszahlen in der Gleichung (1) doppelte Gitterabstände. Man könnte danach auf einen regelmäßigen Einbau des Wasserstoffs in das Raumgitter des Kristalls schließen mit einem Abstand der Wasserstoffatome, der gleich dem doppelten der Metallatome wäre. Für den kleinen Wasserstoffkern wäre dieser Einbau sehr wohl denkbar. Hier aber sehen wir, daß auch Stickstoff nach der gleichen Gesetzmäßigkeit eingebaut würde. Nun ist es jedoch sehr schwierig, sich vorzustellen, daß das große Stickstoffatom in der gleichen Weise wie der Wasserstoffkern eingebaut werden kann, ohne das Gitter des Metalls ganz empfindlich zu stören. Andererseits spräche für diese Störung des Gitters wieder die Verbreiterung des Molybdänmaximums bei 68 Volt. Eine Entscheidung muß hier noch weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

11. Wasserstoff und Stickstoff auf Zirkon

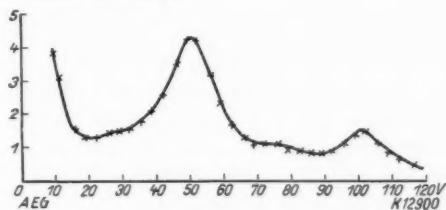
Ähnlich wie an Molybdän verlaufen die Erscheinungen auch an Zirkon. Das reine Zirkon wurde durch Verdampfen eines Zirkondrahtes im Hochvakuum hergestellt. Die Kurve der Elektronenreflexion gibt Fig. 19. Eine Auswertung der Kurve ist möglich, wenn man annimmt, daß Zirkon sich parallel zur Basis auf der Unterlage orientiert hat. Der Netzebenenabstand d ist dann 5,14 Å. Zahlentafel 7 gibt die Zuordnung der Maxima.

Zr {0001}				
V	(28)	50	(75)	102
n	3,5	4	4,5	5
E_0	10,5	10,2	10,0	10

Zahlentafel 7

Das innere Gitterpotential des Zirkons ist danach im Mittel 10,2 Volt. Es scheint, daß unterhalb 10 Volt ein weiteres

Zirkonmaximum liegt, das aber von der Messung nicht mehr erfaßt werden kann. Für $n = 3$ und $E_0 = 10$ Volt wäre ein Maximum bei 11 Volt zu erwarten. Die schwach angedeuteten Maxima sind halbzahlig. Sie verstärken sich außerordentlich bei Wasserstoffeinwirkung.



Zirkon {0001} aufgedampft

Fig. 19

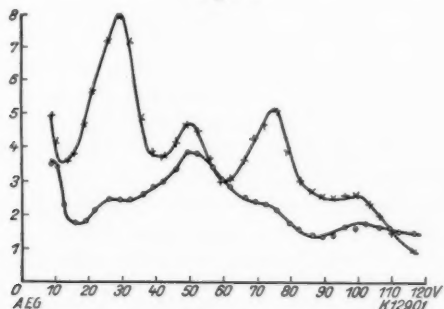
a) \times H_2 auf Zr, 10^{-3} mm Hg b) \circ N_2 auf Zr, 10^{-3} mm Hg

Fig. 20

 H_2 auf Zr. $\theta = 60^\circ$

V	28	50	75	100
n	3,5	4	4,5	5
E_0	10,5	10,2	10,0	10,5

Zahlentafel 8

Wasserstoff wird auf die reine Zirkonfläche bei einem Druck von 10^{-3} mm einwirken gelassen. Wieder wird eine Glühentladung in genau derselben Weise wie oben beschrieben durch die Röhre geschickt und die Elektronenreflexion gemessen. Fig. 20a. Die Zahlentafel 8 gibt die Zuordnung der Maxima.

Die in Fig. 19 an reinem Zirkon schwach angedeuteten

halbzahligen Maxima sind außerordentlich groß und steil geworden, sie überragen selbst die Zirkonmaxima. Bei Glimmentladung wirkt also Wasserstoff in sehr starkem Maße auf Zirkon ein.

Lassen wir Stickstoff auf die reine Zirkonfläche unter Glimmentladung einwirken bei gleichen Bedingungen wie oben, so erhalten wir die Reflexionen der Fig. 20b. Es sind die gleichen Maxima wie in Fig. 20a vorhanden, nur sind die halbzahligen Maxima sehr breit und niedrig, ebenso sind die Zirkonmaxima deutlich verbreitert. Es ist möglich, daß Stickstoff mit Zirkon eine Verbindung eingegangen hat, aber es läßt sich nicht sicher entscheiden, ob die noch vorhandenen halbzahligen Maxima auf Stickstoff zurückzuführen sind.

12. Zusammenfassung

Mit dem Verfahren der Elektronenbeugung werden die Raumgitter der folgenden Metalle untersucht: Nickel, Eisen, Kupfer, Molybdän und Zirkon. Das innere Gitterpotential wird für Ni zu 16,5 Volt, für Fe zu 14,5 Volt, für Cu zu 12,8 Volt, für Mo zu 13,5 Volt und für Zr zu 10,2 Volt bestimmt. Das innere Gitterpotential zeigt keinen merklichen Gang mit der Elektronengeschwindigkeit.

Eine Einwirkung von Argon auf das Nickelgitter läßt sich nicht feststellen.

Läßt man Wasserstoff auf die oben angeführten Metalle einwirken, so treten halbzahlige Ordnungen der Beugungsmaxima auf. An Molybdän scheint auch Stickstoff halbzahlige Maxima hervorzurufen, § 10. An den anderen Metallen bewirkt Stickstoff nur Intensitätsunterschiede der Maxima.

An Nickel und Eisen wird eine Auflockerung des Gitters durch Wasserstoffeinwirkung gefunden. Die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Auflockerung wird untersucht, § 5—6.

An Nickel und Eisen wird an dem aufgelockerten Gitter die Reaktion, zwischen Stickstoff und Wasserstoff verfolgt und die Bedingungen dieser Reaktion zu erfassen gesucht, § 7 u. 8.

Die von Farnsworth an Kupfereinkristallen gefundenen halbzahligen Maxima verschwinden, wenn man Kupfer auf die Einkristallfläche aufdampft; sie erscheinen wieder durch Wasserstoffeinwirkung, § 9.

(Eingegangen 12. April 1930)

**Die Absorption langwelliger Röntgenstrahlen
von 2–10 ÅE in leichten Elementen¹⁾**

Von Bernhard Woernle

(Mit 11 Figuren)

I. Einleitung

a) Übersicht über die bisherige Kenntnis

Durchläuft ein paralleles und monochromatisches Röntgenstrahlenbündel eine materielle Schicht, so erfährt es eine Schwächung nach dem Exponentialgesetz:

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu d},$$

wobei J_0 die ursprüngliche und J die nach Durchlaufen der Schichtdicke d übrigbleibende Intensität bedeutet. Die Größe μ , der Schwächungskoeffizient, ist abhängig von der Art des absorbierenden Stoffes und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Die Gesamtschwächung setzt sich zusammen aus wirklicher Absorption und Zerstreuung, wobei sinngemäß der Schwächungskoeffizient μ in zwei Teile zerlegt wird:

$$\mu = \tau + \sigma.$$

Man nennt τ den Absorptions- und σ den Streukoeffizienten. Zweckmäßig bezieht man den Schwächungskoeffizienten auf die Masseneinheit des absorbierenden Stoffes von der Dichte ϱ und erhält so:

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\tau}{\varrho} + \frac{\sigma}{\varrho}.$$

Die Abhängigkeit des Massenabsorptionskoeffizienten τ/ϱ von der Wellenlänge λ der absorbierten Strahlung und der Ordnungszahl Z des absorbierenden Elementes kann einigermaßen durch ein Gesetz von folgender Form dargestellt werden:

$$\frac{\tau}{\varrho} = c \cdot \lambda^x \cdot Z^{x'}.$$

1) Dissertation der Technischen Hochschule München.

Für kleine Bereiche von λ und Z sind c , x und x' Konstante und es ist vielfach versucht worden, auch für größere Bereiche allgemein gültige Gesetze dieser Form aufzustellen. Sie zeigen jedoch nur, daß dann x und x' nicht mehr als Konstante betrachtet werden können und lassen erkennen, daß mit wachsender Wellenlänge der Exponent x langsam abnimmt.

Der Faktor c ändert sich sprunghaft, wenn die Wellenlänge die Grenzwellenlänge der K -, L -, M -... Serie des absorbierenden Elementes überschreitet (Absorptionskante). Man unterscheidet entsprechend K -, L -, M -... Sprünge; der K -Sprung, der im folgenden allein näher betrachtet wird, soll mit δ_K bezeichnet werden und in üblicher Weise als das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten unmittelbar auf der kurz- und langwelligen Seite der Absorptionskante definiert sein.

Über den Streukoeffizienten σ/ρ ist experimentell wenig bekannt. Seine Größe ist bei leichten Elementen ungefähr 0,2, gemäß der klassischen Theorie von Thomson. Diese betrachtet die einzelnen Atomelektronen als unabhängig voneinander streuende Zentren; wegen der Phasenbeziehungen ist nach langen Wellen hin eine Zunahme des Streukoeffizienten zu erwarten, jedoch kann er trotzdem bei Messungen im langwelligen Gebiet gegenüber dem Absorptionskoeffizienten im allgemeinen vernachlässigt werden.

Vor einiger Zeit hat Jönsson¹⁾ das gesamte bisher bekannte experimentelle Material über die Absorption der Röntgenstrahlen bearbeitet, durch eigene Messungen im langwelligen Gebiet ergänzt und unter neuen Gesichtspunkten zusammengefaßt. In seiner Arbeit führt Jönsson eine Größe ein, die er als „Elektronenabsorptionskoeffizienten“ τ_e bezeichnet und die mit dem üblichen τ/ρ in folgender Weise zusammenhängt:

$$\tau_e = \frac{\tau}{\rho} \cdot \frac{A}{L \cdot Z}.$$

Darin bedeutet A das Atomgewicht des absorbierenden Elementes, Z seine Ordnungszahl und L die Loschmidtsche Zahl. Soweit die Werte, entsprechend der jeweiligen Wellenlänge, auf dem L -, M -... Ast des Absorptionskoeffizienten liegen, ordnet Jönsson sie durch Multiplikation mit den betreffenden Sprung-

1) E. Jönsson, Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption. Dissertation Upsala 1928.

werten dem Verlauf des K-Astes zu. Er findet so, daß der auf die K-Absorption bezogene Elektronenabsorptionskoeffizient $(\tau_e)_K$ eine eindeutige Funktion allein des Produktes von Ordnungszahl und Wellenlänge ist und durch eine Gleichung der Form

$$(\tau_e)_K = C \cdot (Z \cdot \lambda)^{f(Z \cdot \lambda)}$$

beschrieben werden kann. Die im Exponenten stehende Größe $f(Z \cdot \lambda)$ ändert sich kontinuierlich von 3,0 auf 2,3, wenn $(Z \cdot \lambda)$ von 8 bis 800 geht. Eine analytische Form für $f(Z \cdot \lambda)$ läßt sich nicht angeben; Jönsson leitet aus einer graphischen Darstellung eine Tabelle ab, aus der für jeden Wert von Z und λ der zugehörige Absorptionskoeffizient entnommen werden kann.

In der Bearbeitung von Jönsson sind alle bis dahin vorliegenden Messungen verwertet, so daß darauf hier nicht näher eingegangen zu werden braucht. Seitdem hat nur Backhurst¹⁾ weitere Absorptionsmessungen ausgeführt in einem Wellenlängenbereich von 0,6 bis 2 AE. Er findet, daß das Jönsson'sche Gesetz seinen Meßergebnissen nur in Annäherung gerecht wird, ohne daß jedoch systematische Abweichungen festzustellen wären.

Eine theoretische Begründung des Jönsson'schen Gesetzes läßt sich nicht angeben. Es ist aber von großer praktischer Bedeutung, wenn damit die Möglichkeit gegeben ist, Absorptionskoeffizienten für beliebige Elemente und Wellenlängen zu berechnen. Die Tabellen bei Jönsson zeigen im einzelnen nicht unerhebliche Differenzen zwischen den gemessenen und den nach seiner empirischen Formel berechneten Werten. Wie Jönsson zeigt, sind aber in dem Bereich der Ordnungszahlen und Wellenlängen, den er zum Vergleich heranziehen konnte, die Abweichungen nicht systematischer Natur, so daß seine Formel hier eine erwünschte Mittelung darstellen kann.

Es entsteht aber damit die Frage, ob die Formel auch über diesen Bereich hinaus extrapolatorisch angewandt werden kann. Einige Absorptionsmessungen an Luft, die in anderem Zusammenhang von W. Stockmeyer im hiesigen Institut ausgeführt wurden, ließen die Vermutung aufkommen, daß die bisher wenig untersuchten leichten Elemente sich dem Jönsson'schen Gesetz nicht mehr exakt einordnen, besonders im Gebiete großer Wellenlängen.

1) J. Backhurst, Phil. Mag. 7. S. 353. 1929.

b) Problemstellung und Grundgedanke der Meßmethode

Es schien deshalb von Nutzen zu sein, die empirische Kenntnis gerade nach dieser Richtung hin zu erweitern. Um festzustellen, ob und in welchem Ausmaße systematische Abweichungen vom Jönssonschen Gesetz vorhanden sind, war es von vornherein notwendig, die Messungen über einen möglichst großen Wellenlängenbereich auszudehnen. Außerdem waren brauchbare Resultate nur dann zu erwarten, wenn die Genauigkeit der Messungen erheblich gesteigert werden konnte.

Der Erfüllung dieser beiden Bedingungen stellen sich jedoch große Schwierigkeiten entgegen. Absorptionsmessungen im langwelligen Gebiet über 2 AE können nur im Vakuumspektrographen ausgeführt werden. Jönsson, der bisher allein eingehendere Messungen in diesem Gebiet ausgeführt hat, benützte als absorbierende Stoffe Metallschichten, die er durch Kathodenzerstäubung auf Aluminium niederschlug. Zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten wählte er eine photographisch-photometrische Methode, mit der jedoch, wie auch seine Untersuchungen zeigen, keine sehr genauen Meßergebnisse zu erzielen sind. Vorzuziehen ist bei Intensitätsmessungen stets die Ionisationsmethode. Bei ihrer Anwendung auf Absorptionsmessungen können jedoch erhebliche Fehler auftreten, wenn die absorbierenden Schichten ungleichmäßige Dicke haben; außerdem bereitet sie im langwelligen Gebiet besondere technische Schwierigkeiten.

Um der genannten Fehlermöglichkeit zu entgehen und trotzdem die genauere Ionisierungsmethode anwenden zu können, habe ich die vorliegenden Messungen an Gasen ausgeführt, was bei leichten Elementen sowieso nahe lag. Die Verwendung eines Vakuumspektrographen der üblichen Art scheitert allerdings an der Schwierigkeit, die photographische Platte einfach durch eine Ionisierungskammer zu ersetzen, ohne die Dimensionen des Vakuumtopfes allzu groß werden zu lassen. Aus diesem Grunde mußte zunächst ein Vakuumspektrometer für das langwellige Gebiet konstruiert und entwickelt werden.

Die Genauigkeit der Messungen ließ sich erheblich steigern durch Anwendung einer Nullmethode, welche die Konstanzhaltung des Röhrenstromes und der Spannung an der Röntgenröhre überflüssig machte.

II. Versuchsanordnung und Meßmethode

a) Das Vakuumspektrometer

Eine allgemeine Beschreibung des verwendeten Ionisationspektrometers ist bereits kürzlich an anderer Stelle veröffentlicht worden.¹⁾ Die Konstruktion lehnt sich an die übliche Form des Vakuumspektrographen an. Da jedoch sowohl aus Intensitätsgründen als auch wegen der besseren Homogenität der Strahlung nicht mit Wellenlängen aus dem kontinuierlichen Spektrum, sondern mit Spektrallinien verschiedener Antikathodenmaterialien gearbeitet wurde, konnte auf alle feineren Justierungseinrichtungen und Feinbewegungen verzichtet werden. Um die erwähnte Schwierigkeit allzu großer Dimensionen zu vermeiden, wurde im Gegensatz zum sonst gebräuchlichen Spektrographen die Röntgenröhre in das Innere des Vakuumtopfes verlegt und an dessen äußerem Umfang die Ionisierungskammer angebracht. Der Deckel des Topfes steht fest, die Röntgenröhre und der Kristallhalter sind an ihm befestigt. Der Topf selbst kann mit der Ionisierungskammer gedreht werden. Das Hochvakuum der Röntgenröhre ist vom Vakuumtopf durch einen mit einer dünnen Folie bedeckten Spalt getrennt. Um genügende Intensität durchzulassen, besaß dieser Spalt eine Breite von 0,5 mm bei 4,5 mm Länge. Zur Abdeckung wurde Aluminiumfolie von 5μ Dicke (für $\lambda > \text{Al-K-Absorptionskante}$) oder ein 20μ starkes Cellophanhäutchen (für $\lambda < \text{Al-K-Absorptionskante}$) verwendet. Zur Ausblendung der gewünschten Spektrallinie aus dem Spektrum befindet sich zwischen der Ionisierungskammer und dem Vakuumtopf ein zweiter Spalt. Dieser ist unbedeckt, so daß auf beiden Seiten immer derselbe Gasdruck herrscht. Bei hinreichend langer Kammer kann man es dann leicht erreichen, daß bei relativ geringen Drucken die Ionisierung genügend intensiv ist, ohne daß die Absorption auf dem Wege vom ersten zum zweiten Spalt merklich viel Energie verschlingt.

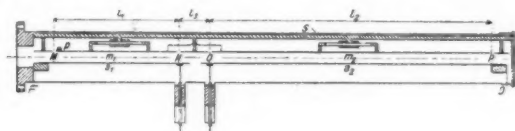
Als Spektrometerkristall wurde bei allen Messungen ein Gipskristall (von der Fa. Dr. Steeg & Reuter) verwendet.

b) Ionisierungskammer und Nullmethode

Bei der Konstruktion der Ionisierungskammer war der Gesichtspunkt maßgebend, daß sie unter Anwendung einer

1) H. Kulenkampff u. B. Woernle, Phys. Ztschr. 30. S. 551. 1929.

einfachen Nullmethode ohne weitere Zwischenschaltung einer absorbierenden Schicht die direkte Bestimmung des Schwächungskoeffizienten der Gasfüllung ermöglichen sollte. Außerdem mußte die Kammer sehr lang sein, um genügende Intensität zu erhalten. Fig. 1 zeigt in einem Horizontalschnitt durch die Ionisierungskammer deren innere Einrichtung. Die Kammer selbst besteht aus einem starkwandigen, 50 cm langen Messingrohr von 50 mm lichter Weite. In die eine Rohröffnung ist ein Flansch F' eingelötet, der an einen entsprechenden Flansch des Vakuumtopfes angesetzt werden kann. Das andere Ende der



Ionisierungskammer

Fig. 1

Ionisierungskammer kann mit dem abnehmbaren Messingdeckel D verschlossen und gegen die Außenluft mit Picein abgedichtet werden.

Die Auflade- und Meßelektroden im Innern der Kammer sind nach Art zweier rechteckiger Plattenkondensatoren ausgebildet, die vom Röntgenstrahl nacheinander durchlaufen werden. Den Aufladeplatten a_1 und a_2 stehen die Meßplatten m_1 und m_2 in einem Abstand von 12 mm gegenüber. Die Zuführung zu den Aufladeplatten sind mit Glas, diese selbst mit Bernstein gegen die geerdete Kammerwandung isoliert. Die Meßplatten m_1 und m_2 sind miteinander leitend verbunden, der Zuführungsdraht zum Elektrometer führt von p aus durch die Kammerwandung nach unten; Platten und Zuführungsdraht sind durch Quarzröhrchen isoliert.

Da die Intensität des die Kondensatoren durchlaufenden Röntgenstrahls exponentiell abnimmt, und die Meßplatte m_2 etwa doppelt so lang ist als m_1 , so ist leicht einzusehen, daß der Gasdruck in der Ionisierungskammer so reguliert werden kann, daß auf der Länge jedes der beiden Kondensatoren gleich viel Energie absorbiert wird. Bei zu großem Druck überwiegt die Absorption im ersten, bei zu kleinem im zweiten Kondensator. Bei gleicher Absorption werden dann bei entgegengesetzter Auf-

ladung der Platten a_1 und a_2 den beiden Meßplatten gleichviele Ionen verschiedenen Vorzeichens zugeführt, so daß das Elektrometer keinen Ausschlag zeigt. Der Gasdruck in der Kammer ist in diesem Falle direkt ein Maß für den Schwächungskoeffizienten des betreffenden Gases. Allerdings muß dann die Länge des vom Röntgenstrahl vor den Meßplatten durchlaufenen Weges genau definiert und bekannt sein. Aus diesem Grunde sind zwischen und am Ende der Meßplatten gleichartige geerdete Platten eingesetzt, die von den Meßplatten in 1 mm Abstand angeordnet sind. Wenn man dann die Hälfte des Zwischenraumes zur Länge der Meßplatten hinzurechnet, dürfte die Feldstreuung an den Kanten genügend berücksichtigt sein. Auf diese Weise ist die wirksame Länge genau definiert.

Um für diese Annahme eine Sicherheit zu haben, sind die Meßplatten auswechselbar angeordnet, so daß verschiedene Plattenpaare eingesetzt werden können. Zu diesem Zwecke sind die Meßelektroden samt den geerdeten Platten auf einer Messingschiene S montiert, die in einer Führung in die Ionisierungskammer eingeschoben werden kann. Sämtliche Platten bestehen aus 0,5 mm starkem Aluminiumblech und haben eine Breite von 35 mm. Der Abstand zwischen den Meß- und Aufladeplatten ist so gewählt, daß auch die schnellsten Photoelektronen beim kleinsten vorkommenden Gasdruck ihre Reichweite voll ausnützen können, ohne auf die Elektroden zu treffen. Allerdings muß der Röntgenstrahl dann genau in der Mitte zwischen den Kondensatorplatten hindurchlaufen. Die Berechnung des Schwächungskoeffizienten ergibt sich in einfacher Weise, wenn die wirksamen Längen der Meßelektroden mit l_1 und l_2 und ihr Abstand mit l_3 bezeichnet wird (Fig. 1).

Bei gleicher Ionisierung in beiden Kondensatoren (Stillstand des Elektrometerfadens) sei der Gasdruck p bei einer Temperatur von $t^0\text{C}$. Ist außerdem die Dichte des Gases ϱ_0 bei 760 mm Hg und 0^0C , sowie sein Ausdehnungskoeffizient α , so erhält man für die Dichte ϱ des Gases im Augenblick der Messung den Ausdruck:

$$\varrho = \frac{\varrho_0 p}{760(1 + \alpha t)}.$$

Bezeichnet man mit μ' den Schwächungskoeffizienten des Gases bei einem Druck von 1 mm Hg, so bleibt das Produkt von μ' und p unabhängig vom benutzten Gas konstant. Es gilt also:

$$\mu' p = k.$$

Für jedes Plattenpaar ist k eine Konstante, die nur von den geometrischen Verhältnissen der MeBelektroden abhängt und daraus errechenbar ist. Die Konstante k kann somit als Schwächungskoeffizient des Gases beim kritischen Druck p bezeichnet werden. Durch Division mit der zugehörigen Gasdichte ρ erhält man direkt den Massenschwächungskoeffizienten. Bei den Messungen ändert sich somit lediglich die Dichte des Gases, so daß nur Druck und Temperatur gemessen werden müssen.

Ist die Intensität des Röntgenstrahls an der Stelle M (Fig. 1) gleich J_0 , so erhält man für die im ersten Kondensator auf dem Weg $M-N$ absorbierte Energie E_1 den Ausdruck:

$$E_1 = J_0 (1 - e^{-k l_1}).$$

Ebenso erhält man für die im zweiten Kondensator auf dem Weg $O-P$ absorbierte Energie E_2 den Wert:

$$E_2 = J_0 (e^{-k(l_1 + l_2)} - e^{-k(l_1 + l_2 + l_3)}).$$

Setzt man nun

$$E_1 = E_2,$$

so ist daraus die Konstante k durch Näherungsrechnung zu ermitteln. In der Tab. 1 sind für drei verschiedene MeBelektrodenpaare die Werte von k angegeben.

Tabelle 1

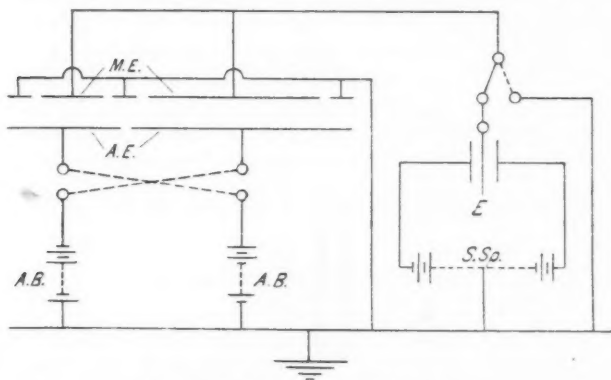
Paar	l_1	l_2	l_3	k
I	120,0 mm	240,0 mm	80,0 mm	0,02717
II	105,0	254,5	80,5	0,03507
III	125,0	279,0	36,0	0,03507

c) Die Gesamtapparatur

Die Apparatur setzte sich im wesentlichen aus drei Teilen zusammen, erstens dem Vakuumspektrometer, zweitens der Ionisierungskammer mit Elektrometer, Aufladebatterien und den zugehörigen Zuleitungen, und drittens der Apparatur zur Gas-einfüllung und Druckmessung.

Die Röntgenröhre stand über eine Ausfriertasche mit einer Glasdiffusionspumpe in Verbindung, als Vorvakuum diente ein großer Glasballon, an den eine Ölpumpe angeschlossen war. Da es sich ausschließlich um Messungen im langwelligen Röntgengebiet handelte, genügte für den Betrieb der Röhre eine Wechsel-

spannung von 10 kV eff. ohne besondere Gleichrichtung. Als Spannungsquelle diente ein Öltransformator, dessen Primärseite von einem Einanker-Umformer gespeist wurde; ein Pol der Sekundärseite war geerdet. Die Antikathode der Röntgenröhre lag an der Hochspannung, ihre Wasserkühlung war über lange Glasrohre geführt und wirkte so nur als großer Nebenwiderstand. Der Röhrenkörper mit Kathode, Vakuumtopf und Ionisierungskammer waren geerdet. Der Wolframglühfaden der Kathode



Schaltungsschema für die Nullmethode

M. E. Meßelektroden. *A. B.* Aufladebatterien. *E* Elektrometerfaden
A. E. Aufladeelektroden. *S. Sp.* Schneidenspannung.

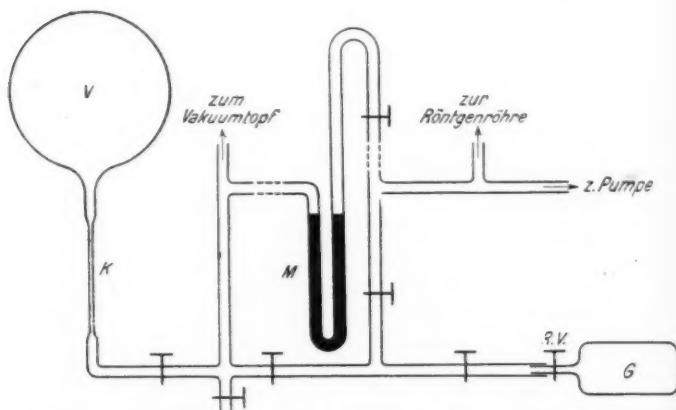
Fig. 2

wurde von einer 12 Volt-Akkumulatorenbatterie über einen Schiebewiderstand gespeist; die Stromstärke durch die Röntgenröhre betrug 30—50 mA.

Fig. 2 zeigt die Schaltung der Meß- und Aufladeelektroden mit der Zuführung zum Elektrometer. Die Zuleitungen zum Elektrometer waren mit Bernstein isoliert und wurden in geerdeten Metallhüllen geführt, ebenso auch die Zuleitungen zur Aufladebatterie. Diese und das verwendete Saitenelektrometer (von O. Muselius, Berlin) waren ebenfalls in geerdeten Blechkästen untergebracht. Die Schneidenspannungen am Elektrometer betrugen ± 50 Volt. Da nur mit der Nullmethode gearbeitet wurde, konnte die Elektrometerempfindlichkeit auf etwa $\frac{1}{200}$ Volt pro Skalenteil gesteigert werden. Die Zuleitung zum

Elektrometer führte zunächst von der Ionisierungskammer bis zu einem Quecksilbernappf, der sich in der unteren Verlängerung der Drehachse des Vakuumpfes befand, von hier aus direkt zum Elektrometer. Auf diese Weise konnte die Drehung der Ionisierungskammer ermöglicht werden, ohne daß an den Elektrometerzuleitungen etwas geändert werden mußte.

Außer in Luft wurden Messungen ausgeführt in Stickstoff, Sauerstoff, Neon, Argon und Schwefeldioxyd, sowie den Dämpfen



Apparatur zur Gaseinfüllung und Druckmessung

M Manometer; *K* Kapillare; *G* Gasbombe; *V* Glasballon;
R *V* Regulierventil

Fig. 3

von Pentan und Tetrachlorkohlenstoff, die schon bei Zimmertemperatur einen genügend hohen Dampfdruck aufweisen. Die Apparatur zur Einfüllung und Druckmessung zeigt schematisch die Fig. 3. Sämtliche Gase wurden von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. in Hölriegelskreuth bei München in Stahlbomben geliefert. Der Ansatz des Regulierventils der Gasbombe wurde direkt an die Zuleitung zur Apparatur vakuumdicht angekittet. Das Manometer mußte eine Druckmessung zwischen 2 und 700 mm ermöglichen. Am besten bewährte sich ein gewöhnliches Quecksilbermanometer; um die Kapillar-

depression möglichst klein zu machen, wurde zur Herstellung ein Glasrohr von 10 mm lichter Weite verwendet. Das Manometer war ursprünglich geschlossen, doch erwies es sich bald als notwendig, den einen Schenkel mit der Diffusionspumpe zu verbinden, um aufsteigende Gasblasen, welche die Druckmessung fälschten, wegpumpen zu können. Der Hahn zwischen Manometer und Diffusionspumpe konnte während der Messung geöffnet bleiben. Die Ablesung des Manometers erfolgte mit Hilfe eines Kathetometers, das Ablesungen bis zu $\frac{1}{20}$ mm Hg gestattete.

Um bei Messungen an den wertvollen Edelgasen eine vorherige Durchspülung der Apparatur unnötig zu machen, konnte der Vakuumtopf mit Ionisierungskammer direkt mit der Diffusionspumpe verbunden werden. Der Gasdruck in der Ionisierungskammer mußte bis zu $\frac{1}{20}$ mm Hg regulierbar sein. Hierfür diente der evakuierte Glasballon *V*, in den man das Gas durch eine Kapillare *K* in sehr kleinen Mengen einströmen lassen konnte.

III. Ausführung der Messungen

a) Allgemeines

Um den Massenschwächungskoeffizienten des die Ionisierungskammer erfüllenden Gases zu bestimmen, muß, wie bereits betont, der Gasdruck in der Kammer so lange verändert werden, bis das Elektrometer keine Aufladung mehr anzeigt. Aus dem meßbaren Gasdruck p und der Temperatur t des Gases ist seine Dichte ρ zu bestimmen, während die Schwächung des Röntgenstrahls bereits durch die Konstante k charakterisiert ist, die nur von dem gewählten Meßelektrodenpaar abhängt. Das Längenverhältnis der beiden Meßelektroden wurde so gewählt, daß der kritische Gasdruck p bei allen Messungen in einen gut meßbaren Bereich fiel. Um die Zuverlässigkeit der Nullmethode und ihre rechnerische Grundlage zu prüfen, wurden Messungen des Schwächungskoeffizienten in Luft und Stickstoff bei 2 Wellenlängen (CrK_α und AlK_α) vorgenommen, wobei drei verschiedene Meßelektrodenpaare verwendet wurden (I, II und III in Tab. 1). Dabei ergab sich, daß sich die Fehlerbereiche der erhaltenen Einzelresultate bei allen 3 Paaren gegenseitig überschnitten, daß aber die Mittelwerte der mit Paar I und Paar II erhaltenen Resultate um etwa 1 Proz. voneinander abwichen, während der mit Paar III erhaltene Mittelwert ungefähr in die

Mitte der beiden anderen Werte fiel. Die endgültigen Messungen wurden deshalb ausschließlich mit dem Meßelektrodenpaar III durchgeführt.

Die Absorptionskoeffizienten wurden für 11 Wellenlängen bestimmt im Gebiet von 2,287 bis 9,868 ÅE, der kritische Gasdruck p nahm dabei mit wachsender Wellenlänge stark ab. Um Messungen im noch langwelligeren Gebiet ausführen zu können, müßte der Apparat eine besondere Anordnung zur Messung sehr kleiner Drucke angeschlossen werden. Außerdem wäre eine Vergrößerung der Ionisierungskammer notwendig wegen der nach kleinen Drucken hin wachsenden Reichweite der Photoelektronen. In der Tab. 2 folgt eine Zusammenstellung der benutzten Spektrallinien mit Angabe ihrer Herstellung. Die Spaltbreite der Röntgenröhre war so groß, daß die Linien α_1 und α_2 in der K-Serie nicht getrennt wurden; der angegebene Wert der Wellenlängen ist ein Mittelwert und im Verhältnis der Intensitäten nach α_1 hin verschoben.

Tabelle 2

Spektrallinie	λ in ÅE	Antikathode
Cr K_α	2,287	Kupfer elektrolytisch verchromt
Sn L_β	3,378	Zinn geschmolzen
Sn L_{α_1}	3,592	Zinn geschmolzen
Ag L_β	3,927	Ag-Blech gelötet
Ag L_{α_1}	4,146	Ag-Blech gelötet
Pd L_{α_1}	4,359	Palladiumblech gelötet
Mo L_β	5,166	Mo-Antikathode einer technischen Röhre
Mo L_{α_1}	5,394	(Mo in Cu) gelötet
W M_α	6,973	W-Antikathode wie bei Mo
Al K_α	8,323	Al-Blech mit Al-Lot gelötet
Mg K_α	9,868	Massive Antikathode aus Elektronmetall

b) Justierung des Röntgenstrahls

Vor Beginn der Messungen mußte dafür gesorgt werden, daß der Röntgenstrahl (ausgesonderte Spektrallinie) vom Eintritt in die Ionisierungskammer an genau durch die Mitte der beiden Kondensatoren hindurchlief. Diese Justierung ging folgendermaßen vor sich:

Zunächst wurde durch Drehung der Antikathode die Lage des Brennflecks so lange verändert, bis der von der Röhre kommende Primärstrahl möglichst genau durch die Drehachse

des Kristalls hindurchging. Sodann wurde die Reflexionsebene des Kristalls in die Drehachse eingestellt, und der Kristall selbst so weit gedreht, bis der Primärstrahl an der Reflexionsebene streifend vorbeilief. Damit war die Nullstellung des Kristalls bestimmt. Mit Hilfe der einfachen Winkelteilung am Vakuumtopf konnte der Kristall angenähert in die richtige Reflexionsstellung für die gesuchte Eigenstrahlung gebracht werden. Durch systematische Drehung von Kristall und Ionisierungskammer war sodann unter Beobachtung des Elektrometers das Maximum der erreichbaren Ionisierung leicht zu finden.

Der unbedeckte Spalt zwischen Vakuumtopf und Ionisierungskammer befand sich genau in der Mitte zwischen den Kondensatorplatten und war nur so breit, daß gerade die gewünschte Spektrallinie hindurchging. Durch eine photographische Aufnahme des Strahls am Ende der Ionisierungskammer konnte festgestellt werden, wie weit der Strahl beim Durchgang durch die $\frac{1}{2}$ m lange Kammer von der Mittellinie abgewichen war. Diese Abweichung betrug angesichts der nur mit Hilfe eines Fluoreszenzschirmes möglichen Justierung von Kristall und Primärstrahl fast immer mehrere Millimeter. Die photographische Aufnahme erfolgte im Vakuum. Die Methode zur genauen Justierung des Strahls folgt aus Fig. 4:

S_1 sei der Röhrenspalt, D die Drehachse des Kristalls, und S_2 der Spalt zwischen Vakuumtopf und Ionisierungskammer. Wegen der Breite des Spaltes S_1 ist es richtiger, als Schnittpunkt der durch S_1 hindurchgehenden divergierenden Primärstrahlen den in der Mitte zwischen S_1 und dem Brennfleck B gelegenen Punkt M anzunehmen. In der Fig. 4 ist der Spalt S_1 der Deutlichkeit halber übertrieben breit gezeichnet. Nach der Fokussierungsbedingung müssen alle von M ausgehenden und am Kristall reflektierten Strahlen sich in P schneiden, wobei gilt

$$MD = DP$$

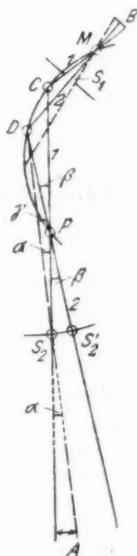


Fig. 4

Damit der Strahl genau durch die Mitte der Kondensatoren läuft (DS_2 bzw. DS_2'), muß die Reflexion in D erfolgen.

Der Strahl werde zunächst in C reflektiert und habe die Richtung 1. Seine Abweichung von der Mittellinie in A (Ort der Aufnahme) sei x . In der richtigen Stellung 2 fallen Strahl und Kondensatorachse zusammen. Um sie zu erreichen, muß der Kristall um den Winkel β und die Kammer um den Winkel γ gedreht werden. Sodann wird der Brennfleck B so lange verschoben¹⁾, bis der Strahl durch S_2' geht. Aus der Figur ergibt sich:

$$\sin \alpha = \frac{x}{S_2 A}$$

$$\sin \beta = \frac{DS_2}{DP} \sin \alpha$$

$$\gamma = \beta - \alpha.$$

Für die Apparatur galten die Werte:

$$S_2 A = 510 \text{ mm};$$

$$DS_2 = 78 \text{ mm};$$

$$DP = 40 \text{ mm}.$$

Zur Justierung genügten im allgemeinen zwei Aufnahmen. Da der Strahl auch nach oben und unten divergiert, ist es wichtig, den Brennfleck möglichst klein zu machen. Zu diesem Zweck befand sich der Glühfaden in der Mitte eines verschiebbaren Messingzylinders. Durch passende Wahl der Höhe des Spaltes S_2 konnte der Strahl auch in dieser Richtung justiert werden.

c) Gang einer Messung

Die Messungen wurden derart ausgeführt, daß für jede justierte Spektrallinie der Massenschwächungskoeffizient in allen Gasen und Dämpfen nacheinander bestimmt wurde. An der Stellung des Kristalls und der Ionisierungskammer wurde dabei nichts geändert.

Vor Beginn der Messungen wurde nachgeprüft, wie weit die bei Ionisierungsmessungen im kurzwelligen Röntgengebiet so störenden Einflüsse von Streustrahlung und Reflexion höherer

1) Durch Verschieben der Antikathodenfläche; vgl. hierzu die ausführlichere Beschreibung des Spektrometers. Phys. Ztschr. **30**, S. 551. 1929.

Ordnung sich bemerkbar machten. Ein am Kristall sinngemäß angebrachtes Messingblech sorgte dafür, daß keine direkte Streustrahlung vom Spalt der Röntgenröhre in die Ionisierungskammer gelangen konnte. Die Streuung am Kristall wurde durch Herausdrehen desselben aus der Reflexionsstellung geprüft. Infolge des schmalen Spalts an der Ionisierungskammer und der niederen Spannung an der Röntgenröhre war der Streueinfluß so gering, daß sein Vorhandensein nur bei höchster Elektrometerempfindlichkeit überhaupt nachweisbar war.

Ein Einfluß von Reflexionen höherer Ordnung war von vornherein kaum zu erwarten, da die kürzeren Wellenlängen bei den niedrigen Gasdrucken in der Ionisierungskammer kaum wirksam sind und da zudem der Kristall in höherer Ordnung schwächer reflektiert. Um aber auch diesen Einfluß experimentell zu prüfen, wurde die Spannung (Scheitelwert) an der Röntgenröhre so weit erniedrigt, daß auch die Wellenlänge $\lambda/2$ sicher nicht mehr angeregt wurde, und sodann eine Messung des Schwächungskoeffizienten ausgeführt. Da die so erhaltenen Werte sich von den bei der normalen Röhrenspannung ($10 \text{ kV}_{\text{eff}}$) gemessenen nicht unterschieden, wurde der höheren Intensität halber weiterhin immer mit einer Spannung von $10 \text{ kV}_{\text{eff}}$ gearbeitet.

Eine Fälschung der Messungen wäre schließlich noch denkbar durch die im Gas der Ionisierungskammer, bei der Absorption, erzeugte Fluoreszenzstrahlung. Es ist aber bekannt, daß der Nutzeffekt der Fluoreszenzstrahlung bei leichten Elementen nur von der Größenordnung 10 Proz. oder darunter ist; ferner kann fälschend nur der Teil der Fluoreszenzstrahlung wirken, der etwa vom vorderen Teil der Ionisierungskammer ausgehend zwischen das hintere Kondensatorplattenpaar gelangt oder umgekehrt. Wegen des geringen Plattenabstandes von 12 mm ist dieser Bruchteil aber sehr gering und es ist leicht zu übersehen, daß aus beiden Gründen ein Fehler dieser Art in merkbarem Betrage nicht auftreten kann.

Vor jeder Messung wurde das Elektrometer und seine Zuleitung auf gute Isolation geprüft. Die Aufladespannung an den Kondensatoren wurde so hoch gewählt, daß sicher Sättigung vorhanden war. Im allgemeinen genügten hierzu 5–10 Volt. Die Empfindlichkeit der Nullmethode war sehr groß, der kritische Gasdruck p konnte bei allen Messungen auf wenige Promille

genau bestimmt werden. Jede Messung wurde unter Umkehrung der Kondensatorspannungen wiederholt und noch zwei weitere Messungen in gleicher Weise bei frischer Gasfüllung vorgenommen. Aus den so erhaltenen vier Werten wurde dann der Mittelwert bestimmt. Die Abweichung der Einzelwerte voneinander überschritt selten 1—2 Proz. Die Tab. 3 und 4 zeigen als Beispiel für die Meßgenauigkeit und die Empfindlichkeit der Nullmethode die gemessenen Druckwerte an Luft und Neon für die Wellenlängen $\text{Cr } K_{\alpha}$ und $\text{Mg } K_{\alpha}$. Der einfachen Rechnung wegen war es vorteilhaft, alle Messungen möglichst bei derselben

Tabelle 3

Luft

Wellenlänge	Temp. in °C	Kritischer Druck p in mm
$\text{Cr } K_{\alpha}$ $\lambda = 2,287 \text{ \AA}$	22,0	699; 698; 700; 698
$\text{Mg } K_{\alpha}$ $\lambda = 9,868 \text{ \AA}$	20,5	11,35; 11,35; 11,25; 1135

Tabelle 4

Neon

Wellenlänge	Temp. in °C	Kritischer Druck p in mm
$\text{Cr } K_{\alpha}$ $\lambda = 2,287 \text{ \AA}$	22,0	430; 429; 428; 430
$\text{Mg } K_{\alpha}$ $\lambda = 9,868 \text{ \AA}$	20,5	7,30; 7,50; 7,35; 7,45

Temperatur durchzuführen. Zur Berechnung der Gasdichte ρ mußten die gemessenen Drucke auf 0° C reduziert werden. Die von der Linde A.-G. gelieferten Gase waren für die vorliegenden Zwecke genügend rein; die Art und Menge der Verunreinigungen, im Höchstfall 1 Proz., war bekannt, so daß die gemessenen Werte entsprechend korrigiert werden konnten, doch war dies nur in wenigen Fällen nötig.

Der gemessene Schwächungskoeffizient μ/ρ kann im langwelligsten Gebiet dem Absorptionskoeffizienten τ/ρ gleichgesetzt werden, nur bei der kürzesten Wellenlänge ($\text{Cr } K_{\alpha}$) wurde von den gemessenen Werten des Schwächungskoeffizienten der Streukoeffizient $\left(\frac{\sigma}{\rho} = 0,2\right)$ subtrahiert.

IV. Meßergebnisse

A. Gase

a) Luft

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tab. 5 zusammengefaßt. Außer dem Absorptionskoeffizienten τ/ρ ist der zugehörige kritische Gasdruck p und die Meßtemperatur t angegeben. Die Werte von τ/ρ und p sind Mittelwerte aus je vier Einzelmessungen, p ist auf 0° C reduziert. Wie bereits erwähnt, wurde bei allen Messungen das Meßelektrodenpaar III benutzt, die Größe der Konstanten k betrug somit 0,03057 (vgl. Tab. 1). In Fig. 5 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt, in üblicher Weise ist $\log \tau/\rho$ gegen $\log \lambda$ eingetragen.

Tabelle 5

Luft

Spektrallinie	λ in ÅE	p in mm Hg	t° C	τ/ρ
Cr K_α	2,287	695,8	22,0	31,8
Sn L_β	3,378	218,2	21,5	101,9
Sn L_{α_1}	3,592	182,3	21,5	122,0
Ag L_β	3,927	159,8	22,0	139,4
Ag L_{α_1}	4,146	136,3	22,0	163,4
Pd L_{α_1}	4,359	116,0	22,0	192,0
Mo L_β	5,166	71,0	22,0	314
Mo L_{α_1}	5,394	62,6	22,0	356
W M_α	6,973	30,0	21,0	740
Al K_α	8,323	18,27	19,5	1200
Mg K_α	9,868	11,29	20,5	1964

Die \circ sind die von mir gemessenen Werte gemäß Tab. 5; die beiden mit \oplus bezeichneten Werte sind der in der Einleitung erwähnten Untersuchung von Stockmeyer entnommen. Sie schließen sich meinen Messungen in ausgezeichneter Übereinstimmung an. Ferner mögen zwei Resultate erwähnt werden, die von Whiddington¹⁾ und später von Holweck²⁾ mit Al K -Strahlung in Luft erhalten wurden. Obwohl beide nicht mit spektral zerlegter, sondern nur mit gefilterter Al-Gesamtstrahlung arbeiteten, besteht doch eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit meinen Ergebnissen. Whiddington findet $\frac{\tau}{\rho} = 1150$, Holweck $\frac{\tau}{\rho} = 1300$ gegenüber $\frac{\tau}{\rho} = 1200$ für $\lambda = 8,323$ ÅE nach meinen Messungen.

1) R. Whiddington, Proc. Roy. Soc. A 85. S. 99. 1911.

2) F. Holweck, Compt. rend. 186. S. 1203. 1928.

Zum Vergleich ist in Fig. 5 der Kurvenverlauf gestrichelt eingezeichnet, wie er sich aus den Tabellen von Jönsson rechnerisch ergibt. Die gemessene Kurve zeigt demgegenüber durchweg systematische Abweichungen. Sie verläuft im ganzen steiler, geht aber nicht etwa nach einem Ende zu in die Jönsson'sche Kurve über, sondern schneidet diese bei ungefähr 3,5 AE.

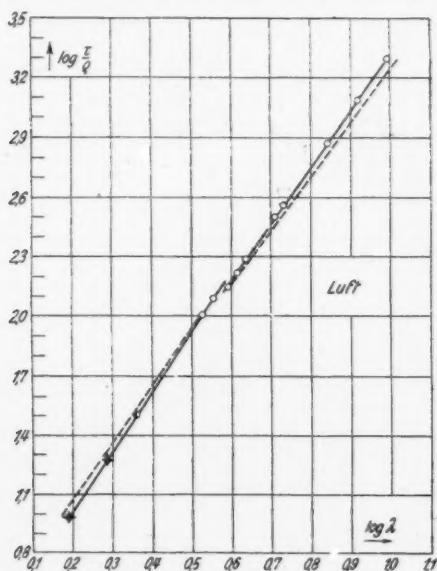


Fig. 5

Der Argonabsorptionssprung ist deutlich zu erkennen. Aus der Differenz der Werte des Absorptionskoeffizienten direkt vor und hinter der Kante ließ sich mit Hilfe des ebenfalls gemessenen Absorptionssprunges δ_K in reinem Argon (vgl. c) der Argongehalt der Luft bestimmen. Er wurde in sehr guter Übereinstimmung mit dem bekannten Wert (0,932 Vol.-Proz.) zu 0,94 Vol.-Proz. gefunden.

b) Stickstoff, Sauerstoff, Neon

Alle drei Gase wurden direkt aus Stahlflaschen entnommen, eine besondere Reinigung war nicht notwendig. Die Meßergeb-

nisse sind aus den Tab. 6—8 ersichtlich, außer τ/ρ ist auch der Atomabsorptionskoeffizient τ_a angegeben, er wird durch Multi-

Tabelle 6
Stickstoff

Spektrallinie	λ in ÅE	p in mm Hg	$t^\circ \text{C}$	τ/ρ	$\tau_a L$
Sn L_β	3,378	280,1	22,0	79,5	1114
Sn L_{α_1}	3,592	231,3	22,0	96,3	1350
Ag L_β	3,927	184,0	21,0	120,7	1690
Ag L_{α_1}	4,146	154,0	21,0	144,3	2020
Pd L_{α_1}	4,359	134,2	22,0	166,0	2330
Mo L_β	5,166	81,7	22,0	273	3820
Mo L_{α_1}	5,394	71,4	22,0	312	4370
W M_α	6,973	34,33	21,0	645	9040
Al K_α	8,323	20,56	19,0	1109	15540
Mg K_α	9,868	12,74	20,0	1796	25200

Tabelle 7
Sauerstoff

Spektrallinie	λ in ÅE	p in mm Hg	$t^\circ \text{C}$	τ/ρ	$\tau/\rho_{\text{kor.}}$	$\tau_a L$
Cr K_α	2,287	510,9	22,0	39,3	36,4	583
Sn L_β	3,378	161,2	21,5	124,8	116,8	1869
Sn L_{α_1}	3,592	133,9	21,5	150,3	141,0	2260
Ag L_β	3,927	106,8	22,0	188,8	188,8	3020
Ag L_{α_1}	4,146	90,8	22,0	222	222	3550
Pd L_{α_1}	4,359	78,3	22,0	258	258	4130
Mo L_β	5,166	48,8	22,0	413	413	6620
Mo L_{α_1}	5,394	42,4	22,0	476	476	7620
W M_α	6,973	20,66	22,0	976	976	15610
Al K_α	8,323	12,61	19,5	1585	1585	25400
Mg K_α	9,868	7,87	20,0	2540	2540	40600

Tabelle 8
Neon

Spektrallinie	λ in ÅE	p in mm Hg	$t^\circ \text{C}$	τ/ρ	$\tau_a L$
Cr K_α	2,287	427,5	22,0	74,7	1509
Sn L_β	3,378	138,7	22,5	231	4660
Sn L_{α_1}	3,592	115,0	22,5	279	5140
Ag L_β	3,927	89,6	21,0	356	7190
Ag L_{α_1}	4,146	76,6	21,0	416	8410
Pd L_{α_1}	4,359	66,9	22,0	478	9660
Mo L_β	5,166	41,9	22,0	763	15400
Mo L_{α_1}	5,394	37,01	22,0	865	17460
W M_α	6,973	18,53	22,0	1727	34900
Al K_α	8,323	11,56	20,0	2750	55500
Mg K_α	9,868	7,38	20,5	4310	87100

plikation von $\frac{\tau}{\rho}$ mit $\frac{A}{L}$ (A = Atomgewicht des absorbierenden Elements, L = Loschmidtsche Zahl) berechnet. In der Tabelle ist τ_a mit L multipliziert. Bei Sauerstoff mußten wegen eines Gehalts von $\frac{2}{3}$ Proz. Argon die auf der kurzwelligen Seite der

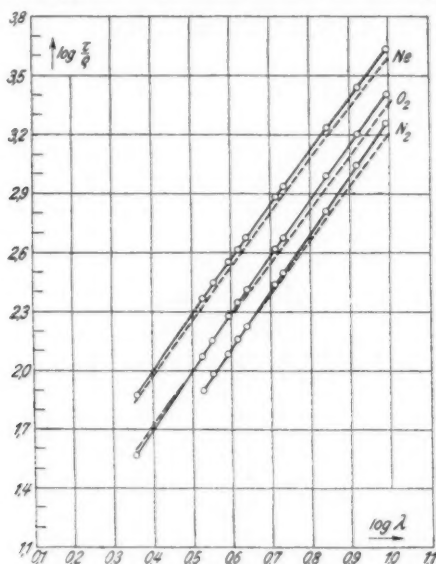


Fig. 6

Argon-K-Absorptionskante gemessenen Werte dafür korrigiert werden.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse zeigt Fig. 6. Wie in Fig. 5, sind auch hier die nach Jönsson berechneten Kurven gestrichelt eingezeichnet. Es ist daraus zu ersehen, daß die Abweichung von den gemessenen bei allen drei Gasen im gleichen Sinne verläuft und von ähnlicher systematischer Art ist wie bei Luft.

c) Argon

Um auf der kurzwelligen Seite der Argonabsorptionskante ($\lambda = 3,866 \text{ \AA}$) noch einen Meßpunkt mehr zu erhalten, wurde noch eine Messung mit der $\text{Cr } K_{\beta}$ -Linie ausgeführt unter weit-

gehendster Steigerung der Elektrometerempfindlichkeit bei einem Röhrenstrom von 60 mA. Die Ergebnisse zeigt Tab. 9. Aus der logarithmischen Darstellung der Ergebnisse (Fig. 7) entnimmt man für den K-Absorptionssprung $\log \delta_K = 1,00$, woraus sich für denselben der Wert $\delta_K = 10,0$ ergibt. Nach dem Vorgang von Jönsson ist der L-Ast durch Multiplikation

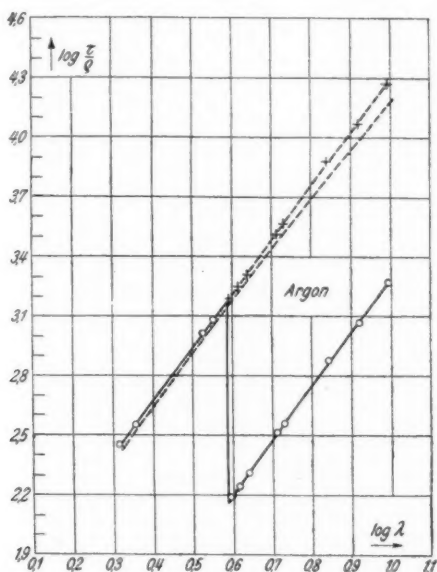


Fig. 7

der Einzelwerte mit dem Sprungfaktor δ_K dem K-Ast zugeordnet, doch verläuft er etwas zu steil, um eine direkte Fortsetzung des K-Astes darzustellen, wie es nach der wieder gestrichelt eingetragenen Jönssonschen Kurve zu erwarten wäre. Meines Erachtens dürfte dieser Verlauf nicht nur auf etwaige Ungenauigkeiten der Meßresultate zurückzuführen sein, obwohl die Neigung des durch nur 4 Punkte gezeichneten K-Astes nicht sehr gesichert erscheint.

Tabelle 9

Argon

Spektrallinie	λ in ÅE	p in mm Hg	$t^\circ \text{C}$	τ/ϱ	$\tau_a L$
Cr K_β	2,081	57,3	22,0	282	11330
Cr K_α	2,287	45,7	22,0	354	14120
Sn L_β	3,378	16,76	22,0	1025	40900
Sn L_{α_1}	3,592	13,35	22,0	1210	48300
Ag L_β	3,927	105,4	21,0	152,7	6100
Ag L_{α_1}	4,146	92,4	21,0	174,3	6960
Pd L_{α_1}	4,359	66,9	22,0	202	8070
Mo L_β	5,166	49,8	22,0	324	12930
Mo L_{α_1}	5,394	44,9	22,0	360	14380
W M_α	6,973	21,60	22,0	748	29800
Al K_α	8,323	13,85	19,5	1157	46200
Mg K_α	9,868	8,62	20,5	1865	74500

d) Schwefeldioxyd

Das zur Messung benutzte Schwefeldioxyd wurde einer Stahlbombe entnommen. In der Tab. 10 sind die τ/ϱ und τ_a -Werte für Schwefel aus den gemessenen Werten von Schwefeldioxyd und Sauerstoff errechnet. Die Umrechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_s = \frac{M_{\text{SO}_2} \cdot \left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{\text{SO}_2} - M_{\text{O}_2} \cdot \left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{\text{O}_2}}{A_s}$$

Tabelle 10
Schwefeldioxyd und Schwefel

Spektral- linie	λ in ÅE	p in mm Hg	$t^\circ \text{C}$	$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{\text{SO}_2}$	$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_s$	$(\tau_a L)_s$
Cr K_α	2,287	61,3	22,0	161	285	9180
Sn L_β	3,378	21,85	22,0	452	787	25300
Sn L_{α_1}	3,592	18,12	22,0	545	948	30400
Ag L_β	3,927	14,80	20,5	664	1138	36600
Ag L_{α_1}	4,146	12,50	20,5	786	1349	43400
Pd L_{α_1}	4,359	10,86	22,0	910	1560	50200
Mo L_β	5,166	31,17	22,0	317	221	7110
Mo L_{α_1}	5,394	27,29	22,0	363	249	8010
W M_α	6,973	13,39	22,5	738	500	16080
Al K_α	8,323	8,22	19,0	1189	794	25500
Mg K_α	9,868	4,99	20,0	1905	1387	44600

Dabei sind unter M_{SO_2} und M_{O_2} die Molekulargewichte von SO_2 und O_2 , unter A_s das Atomgewicht des Schwefels zu verstehen. Aus der Fig. 8 ergibt sich der K -Absorptionssprung in Schwefel-

dioxyd (bei $\lambda = 5,012 \text{ \AA E}$) zu $\delta_K = 8,1$ und der Sprung in Schwefel zu $\delta_K = 11,0$. Bei Schwefel ist wiederum die Reduktion des *L*-Astes auf den *K*-Ast durchgeführt, auch hier ist der etwas steilere Verlauf des *L*-Astes unverkennbar. Die mit \oplus bezeichneten Werte sind wiederum der Arbeit von Stockmeyer

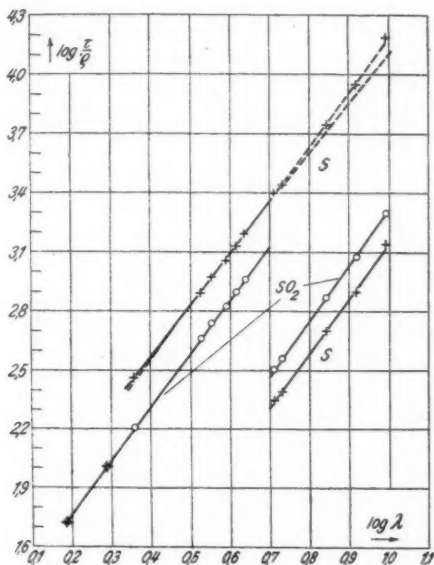


Fig. 8

entnommen, der Anschluß an meine Werte kann auch hier als sehr gut bezeichnet werden.

B. Dämpfe

Pentan und Tetrachlorkohlenstoff

Um für die Elemente Kohlenstoff und Chlor Werte des Absorptionskoeffizienten zu erhalten, wurden Messungen an Dämpfen von Pentan (C_5H_{12}) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) ausgeführt. Beide Substanzen wurden als reine Flüssigkeiten von Kahlbaum, Berlin, bezogen. Der Dampfdruck von Pentan beträgt bei Zimmertemperatur ($20^\circ C$) 420 mm Hg, von CCl_4

91 mm Hg. Die Dampfdichte ϱ_0 mußte, da keine Messungen vorlagen, aus dem Molekulargewicht bezogen auf Sauerstoff berechnet werden. Die Ergebnisse beider Meßreihen sind in den Tab. 11 und 12 sowie in Fig. 9 zusammengefaßt.

In der Tab. 11 sind ferner die (τ/ϱ) -Werte für Kohlenstoff aus den an Pentan gemessenen errechnet, wobei die Absorption in Wasserstoff vernachlässigt werden konnte. Die graphische Darstellung in Fig. 10 zeigt, daß hier die logarithmische Kurve sehr nahe geradlinig verläuft. Für den kurzwelligen Bereich von $\lambda = 3,4$ bis etwa $4,4$ ÅE lassen sich meine Ergebnisse formelmäßig in der Gleichung

$$\frac{\tau}{\varrho} = 1,29 \cdot \lambda^{3,0}$$

Tabelle 11
Pentan und Kohlenstoff

Spektral- linie	λ in ÅE	p in mm Hg	t° C	$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{C_5H_{12}}$	$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_C$	$(\tau_a L)_C$
Sn L_β	3,378	215,5	22,0	41,5	49,9	598
Sn L_{α_1}	3,592	179,3	22,0	49,9	60,0	720
Ag L_β	3,927	138,3	22,0	64,7	77,8	934
Ag L_{α_1}	4,146	116,5	22,0	76,8	92,3	1110
Pd L_{α_1}	4,359	100,8	22,0	88,8	106,7	1280
Mo L_β	5,166	61,7	22,0	145,2	174,4	2090
Mo L_{α_1}	5,394	53,46	22,0	167,5	201	2410
W M_α	6,973	25,45	23,0	352	423	5080
Al K_α	8,323	14,95	19,0	593	713	8560
Mg K_α	9,868	9,26	20,5	964	1156	13870

Tabelle 12
Tetrachlorkohlenstoff und Chlor.

Spektral- linie	λ in ÅE	p in mm Hg	t° C	$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{CCl_4}$	$\left(\frac{\tau}{\varrho}\right)_{Cl}$	$(\tau_a L)_C$
Sn L_β	3,378	5,66	22,0	741	799	28300
Sn L_{α_1}	3,592	4,88	22,0	896	966	34200
Ag L_β	3,927	3,61	22,0	1164	1256	44500
Ag L_{α_1}	4,146	3,07	22,0	1368	1476	52300
Pd L_{α_1}	4,359	2,52	22,0	1666	1798	63700
Mo L_β	5,166	15,59	22,0	269	277	9830
Mo L_{α_1}	5,394	13,89	22,0	302	310	10990
W M_α	6,973	7,07	23,0	595	610	21600
Al K_α	8,323	4,42	19,0	941	962	34100
Mg K_α	9,868	2,76	20,5	1538	1570	55700

zusammenfassen und damit an Messungen anschließen, die bei kürzeren Wellen von Allen¹⁾ an Kohlenstoff ausgeführt sind. Allen selbst leitet in dieser Arbeit aus Messungen an einer großen Zahl verschiedener Elemente eine λ -Potenz $\alpha = 2,92$ ab; seine

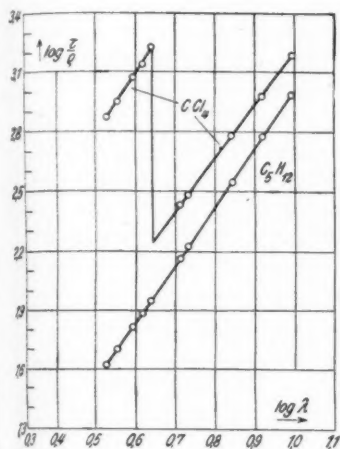


Fig. 9

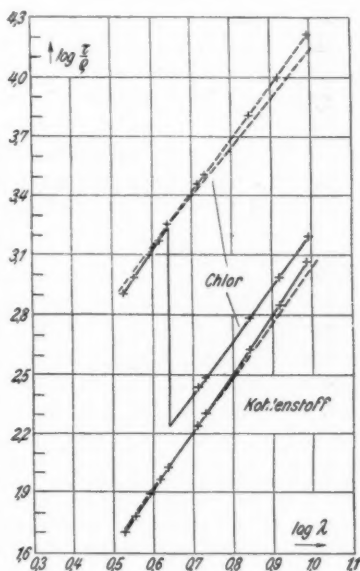


Fig. 10

Ergebnisse an Kohlenstoff, die sich über einen Bereich von 0,71 bis 1,93 ÅE erstrecken, lassen sich jedoch ebensogut durch

$$\frac{\tau}{\rho} = 1,35 \cdot \lambda^{3,0}$$

darstellen. Es zeigt sich so, daß der Anschluß an meine Messungen durchaus befriedigend ist.

Bei der Berechnung der (τ/ρ) -Werte von Chlor in Tab. 12 wurden die Kohlenstoffwerte nach Tab. 11 zugrunde gelegt. Die zugehörige Kurve ist ebenfalls in Fig. 10 eingetragen.

1) S. J. M. Allen, Phys. Rev. 28. S. 907. 1926.

Der K-Absorptionssprung von Cl liegt bei $\lambda = 4,384$ ÅE. Für Tetrachlokokohlenstoff ergibt sich aus Fig. 9 der Sprung zu $\delta_K = 9,55$, für Chlor aus Fig. 10 zu $\delta_K = 10,4$. Wie aus beiden Figuren zu entnehmen ist, verläuft bei CCl_4 und Cl der K-Ast im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Argon und Schwefeldioxyd steiler als der zugehörige L-Ast. Man wird geneigt sein, dieses merkwürdige Verhalten auf Meßfehler zurückzuführen; ich vermag aber keinen Grund anzugeben, warum diese Messungen systematisch ungenauer sein sollten.

V. Diskussion der Meßergebnisse

- a) Die Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge und der Ordnungszahl des absorbierenden Elements

Die in den Figg. 5—10 gezeichneten Kurven können als logarithmische Darstellung des λ^x -Gesetzes angesehen werden. Die meisten Kurven verlaufen nicht genau linear, sondern sind mehr oder weniger gegen die Abszissenachse gekrümmt. Das bedeutet, daß der Exponent x mit wachsender Wellenlänge etwas abnimmt. In der Tab. 13 sind die mittleren Neigungen der Kurven (Werte von x) angegeben.

Tabelle 13

Element	Ordnungszahl	Mittelwert von x	
		K-Ast	L-Ast
Kohlenstoff	6	3,0	—
Stickstoff	7	2,9	—
Sauerstoff	8	2,9	—
Neon	10	2,8	—
Schwefel	16	2,7	2,8
Chlor	17	3,0	2,7
Argon	18	2,6	2,7

Die Krümmung ist bei den leichtesten Elementen Kohlenstoff und Stickstoff kaum merkbar; Anfangs- und Endwert des Exponenten x unterscheiden sich im untersuchten Bereich nur um einige Hundertstel vom angegebenen Mittelwert. Eine so exakte Berechnung aus den Kurven ist aber kaum möglich; die Werte der Tab. 13 sind deshalb auf eine Dezimale abgerundet und gelten entsprechend nur in Annäherung. Stärker gekrümmt verlaufen die Kurven für Sauerstoff und Neon, bei denen sich x vom Anfang zum Ende um ungefähr $\pm 0,1$ des Mittelwertes

ändert. Bei den übrigen Elementen ist das jeweilige Stück des *K*- oder *L*-Astes zu kurz, um Aussagen über eine Krümmung zu gestatten.

Mit wachsender Ordnungszahl nimmt der Exponent x im allgemeinen ab, nur Chlor macht eine Ausnahme beim *K*-Ast, worauf bereits hingewiesen wurde. Soweit die Werte sich auf den *K*-Ast beziehen, ist noch darauf hinzuweisen, daß bei den letzten drei Elementen die Mittelwerte nur den kurzwelligen Teil des ganzen Bereiches umfassen im Gegensatz zu den Elementen Kohlenstoff bis Neon, daß also in der Tabelle die Abnahme von x hier etwas zu gering erscheinen kann. Der *L*-Ast verläuft, wieder mit Ausnahme des Chlors, steiler als der *K*-Ast; auch hier ist zu beachten, daß der Unterschied der Neigungen zu gering erscheinen wird, da *K*- und *L*-Ast sich beim gleichen Element naturgemäß auf verschiedene Wellenlängenbereiche beziehen.

In Fig. 11 ist die Abhängigkeit des Atomabsorptionskoeffizienten τ_a von der Ordnungszahl Z des absorbierenden Elementes in logarithmischer Darstellung aufgetragen, und zwar für zwei runde Wellenlängenwerte aus dem Anfangs- und Endbereich meiner Messungen ($\lambda = 3,5$ und $\lambda = 9,5$ ÅE). Die eingetragenen Meßpunkte wurden den Kurven der vorhergehenden Figuren entnommen, wodurch etwaige Meßfehler einzelner Beobachtungen ausgeglichen werden. Zur Ergänzung sind als \oplus Werte für Aluminium eingetragen, die der Arbeit von Jönsson entnommen sind. Sie wurden aus seinen Messungen für die beiden Wellenlängen graphisch interpoliert. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Ordinaten der zu den beiden Wellenlängen gehörigen Werte gegeneinander verschoben.

Durch die Meßpunkte wurden Gerade gelegt, um einen mittleren Wert des Exponenten im $Z^{x'}$ -Gesetz zu erhalten; diese Werte sind in Tab. 14 angegeben. Eine genauere Betrachtung zunächst für $\lambda = 3,5$ zeigt, daß für die Elemente Kohlenstoff bis Neon allein eine stärker geneigte Gerade anzunehmen wäre

Tabelle 14

Wellenlänge	Mittelwert von x'	
	<i>K</i> -Ast	<i>L</i> -Ast
3,5 ÅE.	3,9	—
9,5 ÅE.	3,7	4,6

($x' = 4,0$ bis $4,1$). Man könnte dann weiter eine Abhängigkeit im Sinne des periodischen Systems der Elemente vermuten insofern, als von Neon ab die Kurve flacher verläuft. Die vorliegenden Beobachtungen sind aber noch nicht reichhaltig genug, so daß hierüber nichts Näheres auszusagen ist.

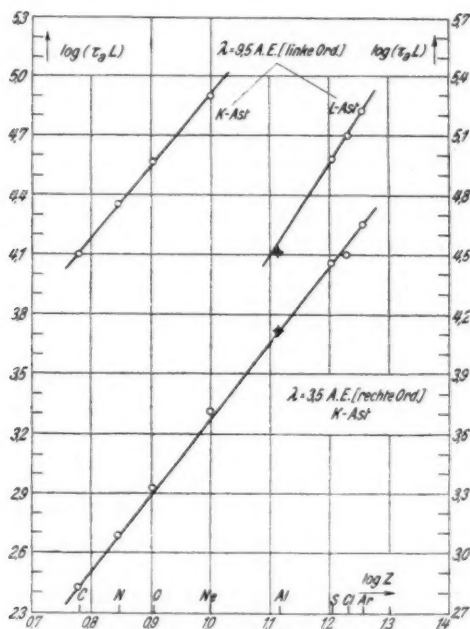


Fig. 11

Für die Wellenlänge $\lambda = 9,5 \text{ \AA}$ bilden die Elemente Kohlenstoff bis Neon allein den K -Ast mit der geringeren Neigung $x' = 3,7$. Die Neigung des L -Astes ist hier nur unsicher anzugeben, da meine Meßwerte bei Schwefel, Chlor und Argon sehr nahe beieinander liegen und da die Jönssonschen Messungen an Aluminium ziemlich ungenau sind. Es schien deshalb zweckmäßig zu sein, die Neigung auf Grund der folgenden Überlegung festzulegen: Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, ist die von Jönsson aufgestellte empirische Beziehung für die

Größe des K-Absorptionssprunges δ_K gut erfüllt. Man kann also daraus δ_K für ein hypothetisches Element mit der K-Absorptionskante bei 9,5 ÅE (es ist dies sehr angenähert Mg) bestimmen und bei der betreffenden Abszisse um diesen Betrag vom K-Ast heruntergehen. Wie Fig. 11 zeigt, paßt sich die so bestimmte Gerade auch meinen Meßpunkten sehr gut an. x' ist hier also sicher merklich größer als 4.

b) Die Absorptionssprünge

In der vorliegenden Untersuchung wurde der K-Absorptionssprung für drei Elemente, Schwefel, Chlor und Argon, bestimmt. Jönsson hat gefunden, daß die Größe des K-Sprunges gleich dem Verhältnis der Energiewerte des K- und L_I -Niveaus sein soll, so daß die Gleichung gilt:

$$\delta_K = \frac{E_K}{E_{L_I}}.$$

Um diese Beziehung nachzuprüfen, mußten die Werte der L_I -Niveaus von Schwefel, Chlor und Argon, die experimentell noch nicht direkt bestimmt sind, aus den bekannten Werten der L_{II} -Niveaus berechnet werden, unter der Annahme eines konstanten $\Delta\sqrt{\nu}$. Sie sind neben den Werten für E_K in Einheiten ν/R in Tab. 15 angegeben und ferner das Verhältnis beider den experimentell gefundenen Werten für δ_K gegenübergestellt. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen ist auffallend gut.

Tabelle 15

Element	E_K	E_{L_I}	$\frac{E_K}{E_{L_I}}$	δ_K
16 Schwefel	181,8	16,7	10,9	11,0
17 Chlor	207,8	20,1	10,3	10,4
18 Argon	235,7	24,0	9,8	10,0

c) Meßergebnisse und Jönssonsches Gesetz

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, ist es von großem Interesse, zu untersuchen, wie weit sich die vorliegenden Ergebnisse mit dem von Jönsson angegebenen Absorptions-

gesetz in Einklang bringen lassen. Aus diesem Grunde wurden bei allen Kurven, welche die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge zeigen, auch der Verlauf eingezeichnet, wie er sich nach Jönsson rechnerisch ergeben müßte.

Dabei hat sich gezeigt, daß bei den hier zur Messung benützten leichten Elementen die Abweichung durchaus systematisch ist. In allen Fällen verlaufen die durch die Meßpunkte gelegten Kurven steiler als es nach dem Jönssonschen Gesetz zu erwarten wäre. Bei Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Neon verschiebt sich der Schnittpunkt der Kurven (Fig. 6 und 10) gegen höhere Ordnungszahlen hin systematisch nach kürzeren Wellen. Während also bei den leichtesten Elementen auch im kurzwelligen Gebiet Differenzen gegenüber der Formel vorhanden sind, werden diese für schwerere Elemente geringer werden, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Jönssonschen Tabellen vorzugsweise aus derartigen Daten abgeleitet sind. Bei Schwefel, Chlor und Argon ist keine ähnliche Betrachtung möglich, weil die hier festgestellten verschiedenen Neigungen des *K*- und *L*-Astes in der Jönssonschen Formel nicht berücksichtigt sind.

In quantitativer Hinsicht sind die Abweichungen bei allen untersuchten Gasen und Dämpfen von ähnlicher Größenordnung. In Luft z. B. (Fig. 5) nimmt zwischen $\lambda = 10$ ÅE der Exponent x tatsächlich etwa von 3,0 auf 2,8, nach Jönsson dagegen von 2,9 auf 2,7 ab. Die beiden Kurven schneiden sich bei etwa 3,5 ÅE; die Unterschiede der Einzelwerte betragen ungefähr 12 Proz. bei $\lambda = 1,5$ ÅE und 15 Proz. bei $\lambda = 10$ ÅE. Genauere Angaben über die quantitativen Unterschiede sind aber dadurch erschwert, daß die von Jönsson angegebenen Tabellen nur mit mäßiger Genauigkeit berechnet sind.

Was die von Jönsson selbst ausgeführten Absorptionsmessungen mit langwelliger Strahlung in *schweren* Elementen anbetrifft, so ist es meines Erachtens mindestens fraglich, ob die dabei gemessenen Werte der *L*-Absorption ohne weiteres durch Multiplikation mit dem Sprungfaktor auf den *K*-Ast zurückgeführt werden dürfen.

Aus dem Gesagten kann man wohl den Schluß ziehen, daß die von Jönsson angegebene Formel nicht als Gesetz im strengen

Sinn aufgefaßt werden darf, wohl aber dürfte sie als Faustregel zur angenäherten Vorausberechnung der Absorption gute Dienste leisten. Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse bestätigen die theoretische Annahme, daß der Absorptionsvorgang der Röntgenstrahlen zu kompliziert ist, als daß er durch eine einfache, allgemein und streng gültige Formel beschrieben werden könnte.

Zusammenfassung

Mittels eines Vakuum-Ionisationsspektrometers werden Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet an Gasen und Dämpfen ausgeführt. Zur Erzielung einer möglichst großen Genauigkeit wird eine Nullmethode angegeben.

Die Absorptionskoeffizienten von Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Neon, Argon, Schwefeldioxyd und den Dämpfen von Pentan und Tetrachlorkohlenstoff wurden im Wellenlängenintervall von 2,3 bis 9,9 ÅE bestimmt. Aus den an Verbindungen gemessenen Werten wurden ferner die Absorptionskoeffizienten von Kohlenstoff, Schwefel und Chlor berechnet.

Es zeigt sich, daß das von Jönsson angegebene Gesetz, wonach der Elektronenabsorptionskoeffizient eine reine Funktion des Produktes ($Z \cdot \lambda$) sein soll, bei leichten Elementen keine strenge Gültigkeit besitzt, sondern daß hier systematische Abweichungen auftreten.

Bei Schwefel, Chlor und Argon wurde der K -Absorptionssprung bestimmt. In Übereinstimmung mit einer von Jönsson aufgestellten empirischen Beziehung wurde seine Größe in sehr guter Annäherung gleich dem Verhältnis der Energiewerte des K - und L_{α} -Niveaus gefunden.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von Hrn. Privatdozent Dr. H. Kulenkampff im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstand des Instituts, Hrn. Geheimrat Dr. J. Zenneck, für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und die Bereitstellung aller erforderlichen Mittel einen herzlichsten Dank auszusprechen. Hrn. Dr. H. Kulenkampff bin ich für seine mir in so reichem Maße gewährte Unterstützung und Hilfe in allen theoretischen und

praktischen Fragen zu ganz besonderem Danke verpflichtet. Ferner danke ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen für kostenlose Überlassung sämtlicher Gase, und insbesondere Hrn. Dr. Pollitzer für mannigfache Ratschläge und Auskünfte. Dank gebührt auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche zu dieser Arbeit notwendige Apparate zur Verfügung gestellt hat.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Januar 1930.

(Eingegangen 13. April 1930)

Über das *K*-Ionisierungsvermögen schneller Elektronen¹⁾

Von Fritz Wisshak

(Mit 17 Figuren)

Einleitung

Die Wechselwirkungen der Kathodenstrahlelektronen mit den Atomen in der Antikathode einer Röntgenröhre sind zweierlei Art: Erstens sind es solche mit den Atomkernen und zweitens solche mit den Atomelektronen. Bei den Wechselwirkungen der ersten Art bleibt das Atom im wesentlichen unbeeinflusst. Das Kathodenstrahlelektron wird abgelenkt und verzögert und wird so zum Ausgangspunkt der kontinuierlichen Röntgenstrahlung. Die Wechselwirkungen der zweiten Art können bei genügend großer kinetischer Energie des stoßenden Teilchens dazu führen, daß ein Elektron vom Atomverband losgetrennt und das Atom dadurch ionisiert wird.

Die von dem Elektron gebildete Anzahl Ionen wird in gesetzmäßiger Weise von seiner Energie, der einzigen veränderlichen Größe, die hier eine Rolle spielt, abhängen. Ein Teil der in den inneren Schalen ionisierten Atome wird unter Emission charakteristischer Röntgenstrahlung wieder in seinen Normalzustand übergehen. Man kann somit aus Intensitätsmessungen an Röntgenspektrallinien Schlüsse ziehen auf die Anzahl Ionen bestimmter Art, die von den Kathodenstrahlen im Metall erzeugt werden.

Hier sind nun, wie bei allen Problemen dieser Art, zwei Größen zu unterscheiden: Betrachtet man die Anzahl Anregungs- bzw. Ionisierungsprozesse auf so kleiner Wegstrecke des Kathodenstrahlelektrons, daß anderweitige Energieumsetzungen keine Rolle spielen, so erhält man die Anregungs- bzw. Ionisierungs-

1) Gekürzte Dissertation der Technischen Hochschule München.

wahrscheinlichkeit für Elektronen einheitlicher und definierter Geschwindigkeit. Man nennt diese Größe, auf die Einheit der Wegstrecke bezogen, *Anregungs-* bzw. *Ionisierungsfunktion*. Sie ist es, die im allgemeinen bei Untersuchungen an „optischen“ Spektrallinien bestimmt wird, wobei es sich immer um Beobachtungen an Gasen handelt. Die erforderlichen Versuchsbedingungen lassen sich hier bei niedrigen Drucken leicht erreichen.

Im Falle der Röntgenspektrallinien bereitet die direkte Bestimmung dieser Größe besondere Schwierigkeiten. Sie wurde, worauf später näher eingegangen wird, bisher nur in einem Falle von D. L. Webster und seinen Mitarbeitern durchgeführt. Bei der üblichen Beobachtung der Strahlung einer Röntgenröhre handelt es sich um eine andere Größe, nämlich um die Gesamtzahl Ionisierungen auf der ganzen Bahn des Elektrons. Dieses wird beim Eindringen in das Metall allmählich abgebremst, so daß die Atome, deren Eigenstrahlung beobachtet wird, keineswegs von Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit ionisiert sind. Zum Unterschied von der Ionisierungsfunktion mag diese Größe als *Ionisierungsvermögen* bezeichnet werden. Beide Größen lassen sich unmittelbar aufeinander beziehen, da das sie verbindende Gesetz des Geschwindigkeitsverlustes im Falle schneller Kathodenstrahlen bekannt ist.

Einfache Messungen des Intensitätsverlaufes von Röntgenlinien bei Änderung der Spannung sind jedoch noch nicht ohne weiteres geeignet, Schlüsse auf das Ionisierungsvermögen ziehen zu lassen. Die gemessene Intensität muß noch in mehrfacher Weise korrigiert werden.

Erstens ist zu berücksichtigen, daß die Röntgenstrahlen zum Teil schon innerhalb der Antikathode selbst absorbiert werden. Da sie in einer gewissen Tiefe des Antikathodenmetalles entstehen, ist die Absorption stark abhängig vom Winkel, unter dem die Strahlung austritt und außerdem von der Oberflächenbeschaffenheit, da die Rauigkeiten auch bei guter Politur von der Größenordnung der Eindringungstiefe der Kathodenstrahlen sind. Die Eindringungstiefe ändert sich wieder mit der Spannung und damit auch der Einfluß der Absorption. Dieser ist also in hohem Maße von Versuchs-

bedingungen abhängig und rechnerisch schwer zu erfassen. Er wird daher am besten durch Messung eliminiert.

Soll nun aus der Intensität, wie es die gestellte Aufgabe verlangt, die Anzahl Ionen bestimmt werden, die von den Elektronen durch Stoß erzeugt sind, dann ist noch eine weitere Korrektur vorzunehmen: Die gesamte in die Erscheinung tretende Eigenstrahlung ist ihrer Entstehung nach nicht einheitlich. Der Ausgangspunkt ist zwar stets ein in seiner innersten Schale ionisiertes Atom. Diese Ionisation oder, was hier gleichbedeutend ist, die Anregung kann jedoch entweder unmittelbar durch Stoß des Kathodenstrahlelektrons erfolgen — Webster nennt dies *direkte* Anregung — oder auf photoelektrischem Wege durch Absorption eines Quants kurzwelliger kontinuierlicher Röntgenstrahlung, also Anregung als Fluoreszenzstrahlung, welche Webster mit *indirekter* Anregung bezeichnet. Für Fragen der Stoßwahrscheinlichkeit ist nur die Spannungsabhängigkeit der direkt angeregten Strahlung von Interesse, es ist also von der insgesamt gemessenen charakteristischen Strahlung die indirekt angeregte Fluoreszenzstrahlung abzuziehen. Diese läßt sich aus der Intensität des kontinuierlichen Spektrums berechnen.

Es gibt in der Literatur eine größere Anzahl Arbeiten über Intensitätsmessungen an Röntgenspektrallinien, die mehr oder weniger deutlich auch im Hinblick darauf gemacht wurden, etwas über das Ionisierungsvermögen schneller Elektronen in Erfahrung zu bringen.

So gehören hierher die Untersuchungen von D. L. Webster¹⁾, D. L. Webster und H. Clark²⁾, B. A. Wooten³⁾, G. Kettmann⁴⁾, E. C. Unnewehr⁵⁾, H. Stumpen⁶⁾ und D. Nasledow und P. Scharawsky.⁷⁾ Die Messungen von Wooten, Stumpen und Nasledow und Scharawsky sind mit Wechselspannung ausgeführt. Da es sehr fraglich ist, ob sich für diese Sinus-

1) D. L. Webster, Phys. Rev. **7**. S. 599. 1916.

2) D. L. Webster u. H. Clark, Phys. Rev. **9**. S. 571. 1917.

3) B. A. Wooten, Phys. Rev. **13**. S. 71. 1919.

4) G. Kettmann, Ztschr. f. Phys. **18**. S. 359. 1923.

5) E. C. Unnewehr, Phys. Rev. **22**. S. 529. 1923.

6) H. Stumpen, Ztschr. f. Phys. **36**. S. 1. 1926.

7) D. Nasledow u. P. Scharawsky, Ztschr. f. Phys. **43**. S. 431. 1927.

form annehmen läßt, ist in diesem Falle die Geschwindigkeitsverteilung der primären Elektronen nicht genau angebbar. Aus den Messungen läßt sich also nichts Sicheres entnehmen. Die übrigen Arbeiten sind mit Gleichspannung ausgeführt. Webster verfolgt die Intensität der K -Linien von Rh von der Anregungsspannung (23,3 kV) bis etwa 42 kV. Er bedient sich bei der Energiemessung der Ionisationsmethode. Die Intensität von Rh- K_α läßt sich bei ihm durch die Formel darstellen:

$$J = \text{const} (V - V_0)^{3/2}.$$

V_0 ist die Anregungsspannung für die K -Serie und V eine beliebige Spannung größer als V_0 .

Bei Kettmanns Messungen wurde die Spannung von einer Influenzmaschine geliefert. Sie erstrecken sich auf die K -Serien von Cr, Cu und Ag und auf die L -Linien von La und Pb. Die Intensität bestimmt Kettmann aus der Schwärzung photographischer Platten. Im Unterschied zu den amerikanischen Arbeiten gehen Kettmanns Messungen bis zur mehrfachen, bis siebenfachen Anregungsspannung.

Unnewehrs Messungen geben den Intensitätsverlauf der K -Strahlungen von Cr, Cu, Rh und Ag bis zu 45 kV. Die Intensität wurde mit der Ionisationskammer gemessen. Spannungsquelle war hier ein Transformator mit Gleichrichter und Kapazitäten.

Sämtliche Arbeiten geben qualitativ dasselbe Bild: Die Intensität wächst, bei der Anregungsspannung mit Null beginnend, zunächst etwa quadratisch mit der Spannung. Der Verlauf wird dann linear und verliert, falls sich die Messungen bis zu genügend hohen Spannungen erstrecken, im weiteren wieder an Steilheit. Im ganzen Bereich, vor allem jedoch bei hohen Spannungen, sind die Kurven stark entstellt durch die Absorption in der Antikathode. Auf die indirekte Anregung ist keine Rücksicht genommen.

Eingehende Untersuchungen stammen von A. Jönsson.¹⁾ Die Resultate an L -Linien von Wo und Pt konnten durch eine der Websterschen ähnliche Formel dargestellt werden. In der zweiten Arbeit wurde die Intensität von weichen Spektrallinien gemessen, so von K -Linien von Al, L -Linien von Mo,

1) A. Jönsson, Ztschr. f. Phys. **36**. S. 426. 1926; **43**. S. 845. 1927.

Rh und Ag und M -Linien von Wo und Tl. Leider ist die Absorption in der Antikathode nicht aus den Messungen eliminiert. Vielmehr wurde ausgehend von der Thomson-Rosselsandschen Theorie eine Formel abgeleitet, in der die Absorption berücksichtigt ist. Die Gleichung gibt die Resultate angenähert wieder. Auf Abweichungen wird weiter unten noch eingegangen werden. Bei $Al-K_\alpha$ spielt die indirekte Anregung, wie hier als Ergebnis der vorliegenden Arbeit vorweggenommen sein soll, so gut wie keine Rolle, so daß sich gerade aus dieser letzten Messung mehr entnehmen läßt als aus den übrigen.

Schließlich sind noch die schon erwähnten Untersuchungen von D. L. Webster, H. Clark, R. M. Yeatman und W. W. Hansen¹⁾ anzuführen, die sich zum Ziel setzten, die Versuchsbedingungen der Elektronenstoßanregung an Gasen auch für das Gebiet der Röntgenstrahlen zu verwirklichen, d. h. mit Elektronen von definierter, einheitlicher Geschwindigkeit zu ionisieren und unmittelbar die Ionisierungsfunktion, also das Differentialgesetz des Ionisierungsvermögens zu messen, im Gegensatz zu den anderen besprochenen Arbeiten, die nur das Integralgesetz, die längs der ganzen Bahn des Elektrons erzeugte Ionenzahl als Funktion der Anfangsgeschwindigkeit geben können.

Webster und seine Mitarbeiter untersuchen die K_α -Strahlung von einer dünnen Silberschicht auf einer Berylliumunterlage bei verschiedenen Spannungen. Die Schichten, welche durch Verdampfen von Silber im Vakuum hergestellt werden, haben eine Dicke von 30—280 ÅE. Durch Messungen an verschieden dicken Schichten in diesem Bereich wird festgestellt, daß der Geschwindigkeitsverlust der Elektronen innerhalb des Silbers vernachlässigbar gering ist: Die Intensität ist proportional der Dicke, ihr Verlauf mit der Spannung dagegen unabhängig von der Dicke. Die Kurvenform ist von der Art der Anregungsfunktion im optischen Gebiet: steiler Anstieg bis zu einem Maximum, das bei den Messungen von Webster etwa bei der dreifachen Anregungsspannung liegt. Der Beginn

1) D. L. Webster, H. Clark, R. M. Yeatman u. W. W. Hansen, Proc. Nat. Acad. Amer. 14. S. 679. 1928.

des Abfalls ist eben noch bemerkbar. Webster kann diese Messungen durch die empirische Formel

$$(1) \quad i = \text{const} \frac{1 - \frac{1}{U}}{3 + U}$$

darstellen, wobei $U = \frac{V}{V_0}$, V_0 wieder die Anregungsspannung und V eine beliebige Spannung oberhalb der Anregungsspannung bedeuten. Naturgemäß ist die Intensität bei dieser Art Messung sehr gering im Vergleich zu der des Kontinuums aus dem Beryllium. Die Messungen sind dadurch sehr erschwert. Von stark fälschendem Einfluß dürften die aus dem Beryllium in das Silber rückdiffundierten Elektronen sein, denn diese durchlaufen die Silberschicht zum Teil unter sehr spitzem Winkel zur Oberfläche, so daß die Wegstrecke innerhalb des Silbers im Vergleich zur Dicke der Schicht sehr groß sein kann.

Messungen mit gleichem Ziel wurden von E. Lorenz¹⁾ an Al-K_α ausgeführt, jedoch sind die Versuchsbedingungen hier so, daß eine „dünne Schicht“ im Sinne obiger Bedeutung in keiner Weise realisiert ist. Lorenz macht zunächst Messungen an massiver Antikathode bei einem Strahlaustritt unter kleinem Winkel zur Antikathodenoberfläche, um nur Intensität aus einer dünnen oberflächenschicht zu beobachten. Durch eine einfache Überschlagsrechnung ist zu zeigen, daß die wirksame Schicht trotzdem, vor allem bei niederen Spannungen, zu dick ist: Bei einer Spannung von 4 kV z. B. beträgt die maximale Eindringungstiefe der Elektronen, geradlinige Bremsung vorausgesetzt, $1,6 \cdot 10^{-5}$ cm. Der Austrittswinkel der Röntgenstrahlen zur Oberfläche betrug 9° . Der Weg der Röntgenstrahlen innerhalb der Antikathode beträgt demnach maximal 10^{-4} cm. Auf dieser Strecke werden von der Linienintensität nur etwa 10 Proz. absorbiert, d. h. also, daß für diese Spannung die emittierende Schicht nicht als dünn angesehen werden kann.

Lorenz hat außerdem noch Messungen an Aluminiumfolien von der Dicke $8 \cdot 10^{-5}$ cm angestellt. Man sieht aus obigen Zahlen, daß auch diese Folien in weitem Spannungsbereich wie eine massive Antikathode wirken. Bei einer pri-

1) E. Lorenz, Ztschr. f. Phys. 51. S. 71. 1928.

mären Voltgeschwindigkeit von 15 kV ist der Geschwindigkeitsverlust in der Folie immer noch 20 Proz. Die Ergebnisse von Lorenz sind demnach im ganzen ziemlich undefiniert. Sie geben bei kleinen Spannungen eine Annäherung an die Verhältnisse bei massiver Antikathode und bei großen Spannungen — die Messungen gehen bis 50 kV — an die bei dünner Antikathode. Die Lage des Maximums, das Lorenz bei 17 kV findet, ist also willkürlich und durch die jeweiligen zufälligen Versuchsbedingungen bewirkt.

Theoretisch ist das Problem der Ionisierung durch Elektronenstoß zum ersten Male von J. J. Thomson¹⁾ behandelt worden. Er berechnet nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik die Energie Q , die ein Kathodenstrahlelektron einem Atomelektron überträgt. Ist $Q \geq W_i$, wobei W_i die Bindungsenergie des betreffenden Atomelektrons bedeutet, so tritt Ionisierung ein. Dabei ergibt sich die Ionisierungsfunktion zu

$$\begin{aligned} s_i &= n_i \pi \frac{e^4}{T^2} \left(\frac{T}{W_i} - 1 \right) \\ (2) \quad &= n_i \pi \frac{e^4}{W_i^2} \cdot \frac{U-1}{U^2} \end{aligned}$$

n_i = Anzahl Atomelektronen pro Kubikzentimeter mit der Bindungsenergie W_i ,

T = kinetische Energie des stoßenden Kathodenstrahlelektrons,

$$U = \frac{T}{W_i},$$

e = elektrisches Elementarquantum in elektrostatischen C.G.S.-Einheiten).

Diese Formel ist von S. Rosseland²⁾ erweitert und auf den Fall der Röntgenlinienintensitäten angewandt worden. Entsprechend dem oben angedeuteten Gedankengange bestimmt er die Gesamtzahl Ionisierungen für ein Kathodenstrahlelektron durch Integration über den Gesamtweg zu:

$$S_i = \int s_i dx = \int s_i \frac{dx}{dV} dV$$

V ist die Voltgeschwindigkeit des Kathodenstrahlelektrons.

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **23**. S. 449. 1912.

2) S. Rosseland, Phil. Mag. **45**. S. 65. 1923.

Unter Hinzunahme des Thomson-Whiddingtonschen Gesetzes für den Geschwindigkeitsverlust

$$v_0^4 - v^4 = b x$$

(v_0 ist die Anfangsgeschwindigkeit des Kathodenstrahlelektrons, v die Geschwindigkeit in der Tiefe x und b eine Konstante) folgt hieraus:

$$S_i = \frac{8 n_i \pi e^4}{m^4 b} \int_0^1 \left(-\frac{1}{U} + \frac{1}{U^2} \right) U dU$$

und, speziell für die K -Ionisierung

$$(3) \quad S_i = 0,20 \frac{1}{Z} (U - 1 - \ln U).^1)$$

Diese Formel gibt qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die experimentellen Kurven, es bestehen jedoch Abweichungen, über die sich wegen der genannten Unsicherheiten aller Messungen wenig aussagen läßt.

Noch etwas weiter geht die Theorie von L. H. Thomas.²⁾ Sie stellt eine Umformung der Thomson-Rossellandschen Formeln dar, wobei die Eigengeschwindigkeit der Atomelektronen berücksichtigt ist.

Auf andersartigen Vorstellungen basiert eine Theorie von B. Davis.³⁾ Sie geht aus von der Annahme, daß nur die nach dem Atommittelpunkt gerichtete Komponente der kinetischen Energie des Elektrons die Anregungsenergie liefert, wodurch sich eine Ionisierungsfunktion von der Form $\left(1 - \frac{1}{U}\right)$ ergibt. Davis bezieht in seine Theorie die Absorption der Röntgenstrahlen in der Antikathode mit ein, welche, da sie zum eigentlichen Ionisierungsproblem gar keinen Bezug hat, besser durch Messung eliminiert wird. Da diese Theorie von Davis zu den meisten vorhandenen Messungen in Widerspruch steht, soll sie weiterhin außer Betracht bleiben.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, Messungen unter möglichst einwandfreien Versuchsbedingungen auszuführen und

1) Mit $b = 9,6 \cdot 10^{49} \frac{Z}{A} \varrho$; A = Atomgewicht, Z = Ordnungszahl, ϱ = Dichte.

2) L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**. S. 829. 1927.

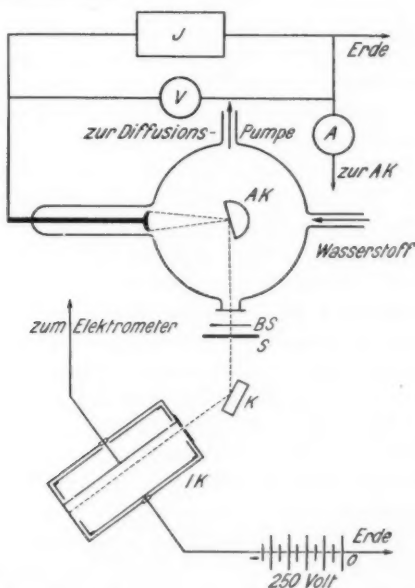
3) B. Davis, Phys. Rev. **11**. S. 433. 1918.

an den unmittelbar erhaltenen Resultaten die erforderlichen Korrekturen anzubringen. Diese bestehen darin, die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes zu berücksichtigen, die Antikathodenabsorption durch Messung zu eliminieren und von der gesamten charakteristischen Strahlung die indirekt angeregte Fluoreszenzstrahlung abzuziehen.

Die Intensitätsmessungen wurden an den K_{α} -Linien von Chrom, Kupfer, Molybdän und Silber ausgeführt.

Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung besteht in ihren wichtigsten Teilen aus Röntgenröhre und Ionisationsspektrometer. Sie ist in Fig. 1 schematisch gezeichnet.



- | | |
|------------------------------|--------------------------|
| J = Influenzmaschine | BS = Bleischieber |
| V = Hochspannungsvoltmeter | S = Spektrometerspalt |
| A = Milliampereometer | K = Kristall |
| AK = Antikathode | IK = Ionisationskammer |

Versuchsanordnung

Fig. 1

1. Erzeugung der Strahlung

a) Röntgenröhre

Als Strahlenquelle dient eine kugelförmige Ionenröhre aus Glas von 20 cm Durchmesser. Die Verwendung einer Glühkathodenröhre wurde vermieden, da bei einer solchen eine oberflächliche Verunreinigung der Antikathode durch das zerstäubende Wolfram des Glühfadens nicht zu vermeiden ist. Mittels kräftiger Glasschliffe sind die Elektroden eingeführt. Die Röntgenstrahlen treten durch ein 0,03 mm dickes Aluminiumfenster aus der Röhre aus und zwar unter einem Winkel von 90° zur Richtung der Kathodenstrahlen. Diese verlaufen horizontal von der luftgekühlten, unter Spannung stehenden Aluminiumkathode zur geerdeten, senkrecht von oben eingeführten Antikathode, welche durch fließendes Wasser gekühlt wird. Die Größe des Brennflecks beträgt etwa 5 mm^2 . Auf dem eigentlichen Antikathodenkörper aus Kupfer sind die zu untersuchenden Metalle weich aufgelötet und zwar Silber und Kupfer direkt in Form von etwa 0,5 mm starkem, 4 cm^2 großem, quadratischem Blech aus möglichst reinem Material, während Molybdän in gleicher Form zunächst auf der Rückseite verkupfert und dann aufgelötet wird. Die Chromantikathode wird durch einen elektrolytischen Niederschlag auf Kupfer hergestellt.¹⁾ Die Metalloberfläche wird in jedem Falle vor dem Einbringen des Antikathodenschliffes in die Röhre möglichst sorgfältig poliert.

Die Kühlvorrichtung der Antikathode ist so eingerichtet, daß die innerhalb des Antikathodenmetalles absorbierte und in Wärme verwandelte Energie der Kathodenstrahlen kalorimetrisch gemessen werden kann. Ihre Kenntnis ist für die Absolutbestimmung der Strahlungsintensität erforderlich. In der Zu- und Abflußleitung befindet sich je ein Thermoelement, um die Temperaturerhöhung des Kühlwassers zu bestimmen. Durch ein Überlaufgefäß ist für konstante Durchflußgeschwindigkeit gesorgt. Letztere wird mittels Stoppuhr und Waage ermittelt und während der Messung öfters kontrolliert. Zur Messung der

1) Die Verchromung erfolgt nach folgendem Rezept:

Lösung: 220 g kristallisierte Chromsäure, gelöst in 1 Liter destilliertem Wasser unter Zugabe von etwa 3 Tropfen Schwefelsäure.
 Stromdichte: 20 Amp./dm (Platinanode).
 Temperatur: 50° C .

Thermospannung dient ein Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske mit objektiver Ablesung. Das Kalorimeter wurde nach Beendigung der Messungen dadurch empirisch geeicht, daß die Thermoelemente, ohne an dem Stromkreis etwas zu verändern, mit den Zu- und Abflußrohren aus der Antikathode ausgebaut und in zwei Wasserbäder mit bekannter und veränderlicher Temperaturdifferenz gebracht wurden. Die Empfindlichkeit der Galvanometerablesung beträgt 280 mm für 1° C. Die Durchflußmenge des Wassers wird beim Messen so einreguliert, daß die Temperaturerhöhung von dieser Größenordnung ist.

Um eine chemische Veränderung der Antikathode nach Möglichkeit zu vermeiden, ist als Füllgas für die Röhre Wasserstoff verwandt. Dieser strömt während des Messens durch ein Ventil, bestehend aus einem Glashahn mit in das Rücken eingeritzter Kapillare¹⁾ in die Röhre ein und wird gleichzeitig auf der anderen Seite wieder abgepumpt. Durch dieses Ventil einerseits und durch den Hahn zur Pumpe andererseits kann ein gewünschter Druck in der Röhre einreguliert und konstant gehalten werden.

b) Energiequelle

Die zur Erzeugung der Kathodenstrahlen nötige Energie wird einer großen Töplerschen Influenzmaschine mit 60 rotierenden Glasplatten entnommen. Diese liefert bei einer Spannung von 30 kV einen Strom von 2—3 mA. Der Motor für die Influenzmaschine kann mit der Akkumulatorenbatterie des Instituts betrieben werden, wodurch eine wertvolle Konstanz der Tourenzahl erreicht wird.

Zur Messung der Stromstärke ist auf der Erdseite der Röntgenröhre ein Präzisionsmilliamperemeter von Hartmann und Braun (A in Fig. 1) eingeschaltet.

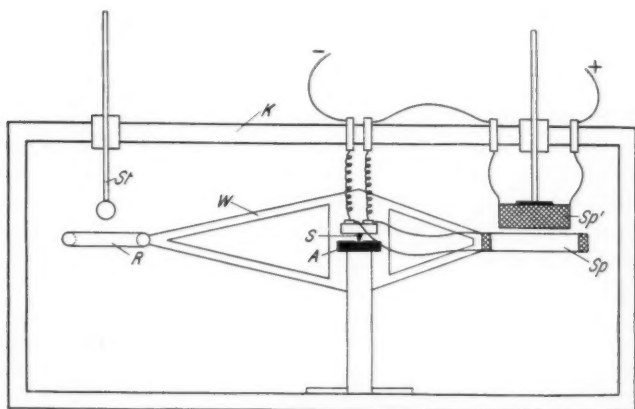
c) Spannungsmessung

Zur Spannungsmessung dient ein in der Institutswerkstatt gebautes statisches Voltmeter, welches schematisch durch Fig. 2 dargestellt ist.

In einem innen mit Stanniol belegten Holzkasten *K* ist ein Waagebalken *W* angebracht, welcher mit Stahlschneiden *S*

1) Vgl. H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, S. 87. 1926.

auf Achatunterlagen *A* ruht. Das eine Ende des Waagebalkens trägt einen aus dünnem Messingblech gedrückten Ring *R*, das andere Ende eine leichte Drahtspule *Sp*. Dem Ring gegenüber ist durch die obere Kastenwand isoliert durchgeführt ein Metallstab *St* mit einer Kugel befestigt. Der Waagebalken mit Ring ist geerdet, Stab mit Kugel wird mit der Hochspannung verbunden. Der beweglichen Spule gegenüber befindet sich eine feste Spule *Sp'*. Ein elektrisches Feld zwischen Ring und Kugel verursacht einen Ausschlag des Waagebalkens, welcher durch



Hochspannungsvoltmeter

Fig. 2

ein magnetisches Feld zwischen den Spulen kompensiert wird. Der Vorteil einer solchen Nullmethode ist bekannt. Die Spulen sind von ein und demselben Strom durchflossen, welcher ebenfalls der Institutsbatterie entnommen wird. Die Stromstärke in den Spulen bildet ein Maß für die zu messende Spannung. Die Stromzuführung zur beweglichen Spule besteht aus dünnen, spiralförmigen Silberdrähten ohne merkliche Direktionskraft auf den Waagebalken. Die Empfindlichkeit des Instruments kann mit verstellbaren Schrauben am Waagebalken durch Verlagerung des Schwerpunktes wie bei feinen Waagen verändert werden.

Geeicht wird das Voltmeter in Verbindung mit der übrigen Röntgenapparatur durch Aufnahme von Isochromaten auf Grund des Duane-Huntschen Gesetzes

$$V_0 \lambda = \text{const.}$$

Die Empfindlichkeit des Voltmeters ist proportional der Spannung, da die Anziehungskraft zwischen Ring und Kugel proportional dem Quadrat der Spannung wächst. Bei 20 kV ist sie etwa 5 Skt./kV. Zehntel Skalenteile können noch geschätzt werden, so daß man eine Spannung von 20 kV leicht auf 20 Volt konstant halten kann.

2. Untersuchung der Strahlung (Spektrometer)

a) Spalt, Kristall, Kristallbewegung

Die Intensität der Röntgenstrahlung wird mit einem Bragg'schen Ionisationsspektrometer gemessen. Mit einer Marmorplatte, der Grundplatte des Spektrometers, sind zwei eiserne Stative fest verschraubt. An dieser wird die Röntgenröhre durch Klammern befestigt, so daß sie starr mit dem Spektrometer verbunden ist. Das aus der Röhre austretende Strahlenbündel ist durch einen Silberspalt mit unabhängig voneinander verschiebbaren Spaltbacken begrenzt. Dieser Spalt kann auch, um ihn zu justieren, auf der Platte horizontal verschoben und durch eine Schraube in jeder Lage fixiert werden. Außerdem läßt sich noch seine Höhe über der Grundplatte verstellen. Bei der Messung wurde die Spaltweite auf etwa 0,2 mm eingestellt.

Zur spektralen Zerlegung der Strahlung dient ein Kalkspatkristall. Dieser ist auf einem kleinen, drehbaren Tisch fest eingespannt. Durch eine Mikrometerschraube, die an einem 20 cm langen, am Kristalltisch befestigten Hebelarme angreift, kann der Kristall sehr empfindlich um eine vertikale Achse gedreht werden. Außerdem läßt er sich mit einer selbsttätigen Drehvorrichtung verbinden, die ihn um dieselbe Achse periodisch mit konstanter Winkelgeschwindigkeit hin und her bewegt. Diese Bewegung wird durch eine herzförmige¹⁾ Exzenter-scheibe bewirkt, welche von einem langsam laufenden Motor

1) Die Herzform kommt durch zwei gleiche Stücke einer archimedischen Spirale zustande.

mit Schneckenradvorgelege angetrieben wird. Auf der Exzenter-scheibe gleitet, durch eine Feder aufgedrückt, eine Schneide, deren hin- und hergehende Bewegung auf das Ende des Hebel-armes am Kristalltisch übertragen wird.

Auf dem Kristalltisch ist in der Drehachse ein Spiegel angebracht. Dieser reflektiert das Licht einer Nernstlampe auf eine etwa 10 m vom Kristall entfernte Skala. Der Strahlen-gang ist durch einen zweiten, fest aufgestellten Spiegel in 5 m Entfernung vom Kristall geknickt. Eine Verschiebung der Marke um einen Skalenteil entspricht einer Winkeldrehung des Kristalls von $51,6''$. Auf derselben Skala kann mit gleicher Empfindlichkeit die Stellung der Ionisationskammer abgelesen werden.

Die Justierung des Kristalles wird durch Beobachtung am Fluoreszenzschirm ausgeführt. Zunächst wird bei abgenommenem Kristall durch Spaltverstellung das Strahlenbündel mit Hilfe einer statt des Kristalltisches aufgesetzten Justiernadel in die Drehachse und parallel zur Grundplatte eingestellt. Dann wird der Kristalltisch aufgesetzt und der Kristall durch eine Schlitten-führung in die Achse justiert.

b) *Ionisationskammer*¹⁾

Die Ionisationskammer besteht aus einem zylindrischen Gefäß aus Messing mit einem inneren Durchmesser von 80 mm und einer inneren Länge von 210 mm. Die Strahlen treten durch ein Aluminiumfenster von 0,03 mm Dicke in die Kammer ein. Das Fenster ist durch einen vorgesetzten Silber-spalt auf eine Breite von 1,5 mm gebracht. Die Länge des Fensters ist so bemessen, daß von dem am Kristall reflektierten Bündel nichts abgeblendet wird. Ein Aluminiumzylinder mit durchbohrten Deckeln stellt die eine auf konstanter Spannung befindliche Elektrode dar. Ihr Durchmesser beträgt 73 mm, ihre Länge 200 mm. Die andere, stabförmige Elektrode befindet sich in der Achse der Kammer, 5 mm nach der Seite verschoben. Sie ist gegen die Kammerwandung durch Quarz isoliert. In Verlängerung dieser mittleren Elektrode, die aus

1) Die innere Konstruktion der Ionisationskammer geht aus Fig. 1 hervor.

einem 1 mm starken Aluminiumdraht besteht, sind an den Abschlußdeckeln der Kammer Stifte angebracht, welche den Zweck haben, das Feld zwischen den Elektroden in der Längsrichtung homogen zu machen und die absorbierende Wegstrecke, die den Ionisationsstrom bewirkt, zu definieren. Denselben Zweck haben auch die Abschlußdeckel der äußeren Elektrode. Die Kenntnis der Weglänge, längs welcher der Ionisationsstrom entsteht, ist von Bedeutung für die Berechnung des Absolutbetrages der Intensität aus der gemessenen Ionisation.

Dem Fenster gegenüber, an der Rückwand der Ionisationskammer ist ein Silberblech aufgelötet, welches den übrig bleibenden Rest der Strahlung absorbiert, ohne daß sekundäre Röntgenstrahlen die Messungen fälschen können. Um Photoelektronen, die am Silber ausgelöst werden können, unschädlich zu machen, ist letzteres noch mit einer dünnen Aluminiumfolie bedeckt. Die Kammer ist vakuumdicht verkittet, kann ausgepumpt und mit verschiedenen Gasen gefüllt werden. Bei den Messungen an der Cr- K_{α} -Linie und Cu- K_{α} -Linie ist die Kammer mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt, während die Messungen an der Mo- K_{α} -Linie und der Ag- K_{α} -Linie mit Bromäthyl Dampf von etwa 10 cm Hg-Druck ausgeführt werden da Luft von Atmosphärendruck die kurzwellige Silber- und Molybdänstrahlung zu wenig absorbiert, um einen für genaue Messungen ausreichenden Ionisationsstrom zu ergeben.

c) Messung des Ionisationsstroms

Die Ionisationsströme werden durch Aufladung eines empfindlichen Saitenelektrometers nach Lutz-Edelmann gemessen. Die Spannung zwischen den Elektroden der Ionisationskammer, welche den Ionisationsstrom hervorruft, beträgt 250 Volt, was in jedem Falle, wie sorgfältig geprüft wurde, praktisch zur Erzielung eines Sättigungsstromes ausreicht. Mit dem isolierten System, bestehend aus Innenelektrode der Ionisationskammer, Elektrometerfaden und Verbindungsleitung ist dauernd noch die innere Belegung eines Harmsschen Kondensators verbunden, um die Empfindlichkeit des Elektrometers in Elektrizitätsmengen pro Sekunde bestimmen zu können. Der Influenzierungskoeffizient des Kondensators beträgt 39,5 cm.

Die Herabsetzung der Empfindlichkeit durch das Zuschalten der Kapazität auf etwa die Hälfte muß in Kauf genommen werden.

Durchführung der Messungen

1. Einstellen der Linie

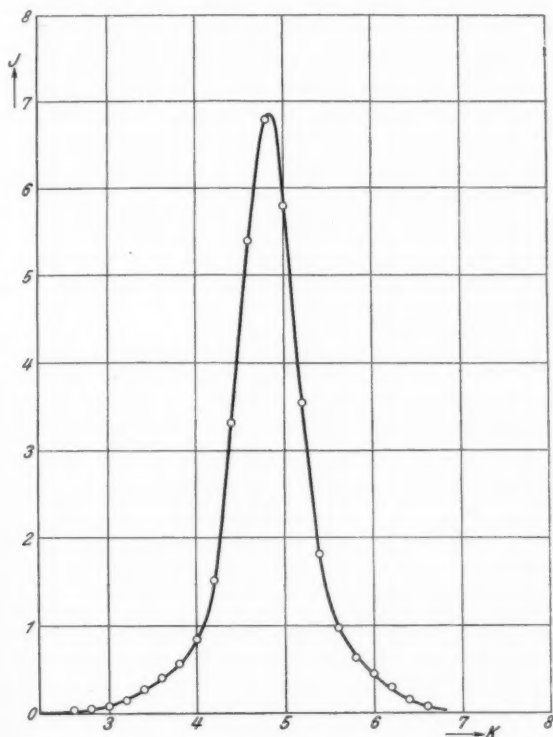
Um die richtige Reflexionsstellung des Kristalls zu suchen, wird auf der Grundplatte des Spektrometers eine Winkelteilung angebracht. Da keine Wellenlängenmessungen gemacht werden sollen, kann sie ganz primitiv auf Papier gezeichnet sein. Mit ihrer Hilfe wird der Kristall grob auf die Wellenlänge der K_α -Linie eingestellt. Die genaue Reflexionsstellung findet man leicht mit dem Fluoreszenzschirm oder der Ionisationskammer, indem man den Kristall mit der Mikrometerschraube in engen Grenzen hin und her dreht, bis die Linie sich auf dem Schirm oder, bei Beobachtung mit der Ionisationskammer, durch beschleunigtes Wandern des Elektrometerfadens bemerkbar macht.

Nun wird die Ionisationskammer zunächst provisorisch auf die Linie eingestellt und unter schrittweisem Durchdrehen des Kristalls durch den Reflexionsbereich der Linie die jeweilige Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers gemessen. Die Spannung ist dabei konstant zu halten, die Stromstärke jeweils zu messen. Trägt man die gemessene Aufladegeschwindigkeit oder praktisch die reziproke Zeit, die der Elektrometerfaden zum Durchwandern einer bestimmten Anzahl Skalenteile braucht, als Funktion der Winkelstellung auf, so ergibt sich die bekannte symmetrische Intensitätsverteilung mit ausgeprägtem Maximum. Der Kristall wird nun auf Grund dieser Kurve in die Stellung gebracht, in der er maximal reflektiert. Alsdann wird die Kammer ebenso wie der Kristall schrittweise durch das reflektierende Bündel gedreht, wobei wieder in jeder Stellung die Elektrometeraufladung gemessen wird. Die Symmetrieachse dieser neuen Verteilungskurve gibt dann den Platz für die Kammer, an dem sie während der ganzen Messung der Linienintensität zu stehen hat.

2. Methode der Intensitätsmessung

Fig. 3 zeigt an einem Beispiel ($\text{Mo}-K_\alpha$) die Intensitätsverteilung, die sich ergibt, wenn man nach erfolgter Justierung

von Spalt, Kristall und Ionisationskammer den Kristall schrittweise durch seinen Reflexionsbereich hindurchdreht. Die Ordinaten sind die jeweils gemessenen Aufladegeschwindigkeiten des Elektrometers (in willkürlichem Maßstabe), die Abszissen



Reflektierte Linienintensität (Mo- K_α) in Abhängigkeit von der Kristallstellung

Fig. 3

geben die Winkelstellung des Kristalles (in Skalenteilen). Die Gestalt dieser Kurve hängt in erster Linie von der Form des Brennflecks, d. h. von der Verteilung der Intensität über den Brennfleck, vom Spektrometerspalt aus gesehen, ab. Sie ist

eine durch Spektrometerspalt und Kristall erzeugte Abbildung des Brennflecks, die noch durch Kristallfehler und die Genauigkeit der Justierung beeinflußt ist.

Während somit Höhe und Breite der Kurve von Zufälligkeiten abhängt, ist der Flächeninhalt, den sie einschließt, oder die über den ganzen Reflexionsbereich integrierte Intensität von den genannten Faktoren unabhängig.¹⁾

Diese Integration kann man nun nach Bragg automatisch durch das Elektrometer ausführen lassen. Wird der Kristall aus einer Stellung, in der er die Wellenlänge der Linie noch nicht reflektieren kann, mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit ω durch seinen Reflexionsbereich hindurchgedreht und hat sich währenddessen das Elektrometer auf die Spannung E aufgeladen, so ist das Produkt $E\omega$, da E proportional $1/\omega$ ist, ein eindeutiges Maß für die Intensität der vom Kristall reflektierten Strahlung.

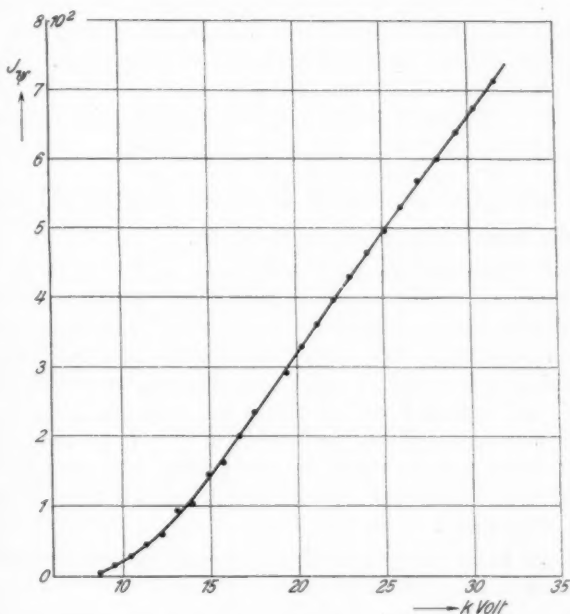
Diese kontinuierliche Kristallbewegung wird nun durch die früher besprochene Drehvorrichtung erzielt. Da es nicht möglich ist, die Tourenzahl des Motors, trotzdem er mit Akkumulatorenspannung betrieben wird, auf längere Zeit genügend konstant zu halten, so muß so oft wie möglich die Winkelgeschwindigkeit der Kristallbewegung oder, wie es praktisch gemacht wird, die Dauer eines Hin- und Rückganges des Kristalls mit der Stoppuhr gemessen werden. Dies bringt ein neues Unsicherheitsmoment herein, es werden daher für jeden einzelnen Punkt mindestens drei bis vier Ablesungen gemacht. Die Kristalldrehung wird etwa 20 Minuten vor Beginn des Messens eingeschaltet, da sich die Tourenzahl des Motors anfangs am stärksten mit der Zeit ändert.

3. Intensitätsmessung bei konstantem Antikathodenwinkel

Die Intensitätsmessung im einzelnen erfolgt so, daß bei konstantem Winkel ψ des Strahlenbündels zur Antikathodenoberfläche drei- bis viermal nacheinander die Elektrometernaufladung bei zweimaligem Durchdrehen des Kristalles durch den Reflexionsbereich (Hin- und Rückgang) bestimmt wird.

¹⁾ Vgl. E. Wagner u. H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 68. S. 369. 1922.

Gleichzeitig wird die Winkelgeschwindigkeit der Kristallbewegung mit der Stoppuhr gemessen, die Spannung durch Regulieren der Wasserstoffzufuhr zur Röntgenröhre konstant gehalten und die Stromstärke abgelesen. Die Elektrometer-



Beispiel einer Messung: Intensität von Cu-K_α
in Abhängigkeit von der Spannung (unkorrigierte Werte)

Fig. 4

empfindlichkeit wird jeweils passend eingestellt und häufig kontrolliert.

In Fig. 4 ist als Beispiel das Resultat einer Meßreihe an Cu-K_α dargestellt. Die Intensität J_ψ , unter dem Austrittswinkel ψ ist gemessen durch den Ionisierungsstrom in willkürlichen Einheiten, bezogen auf gleiche Stromstärke in der Röntgenröhre und gleiche Winkelgeschwindigkeit der Kristallbewegung.

4. Elimination der Absorption in der Antikathode

Wie der entstellende Einfluß der Absorption der Röntgenstrahlen innerhalb der Antikathode auf einfache Weise durch Messung eliminiert werden kann, hat H. Kulenkampff¹⁾ angegeben. Ändert man den Winkel ψ des Strahlenbündels zur Antikathodenoberfläche, so ändert sich die absorbierende Wegstrecke der Röntgenstrahlen innerhalb der Antikathode. Damit ist auch J_ψ eine Funktion von ψ und zwar verläuft, unter geeigneten Annahmen, die sich später als berechtigt erweisen, $\log J_\psi$ linear mit $\frac{1}{\sin \psi}$. Durch graphische Extrapolation auf $\frac{1}{\sin \psi} = 1$ ergibt sich $\log J_0$ aus den unter verschiedenen Winkeln gemessenen Werten von $\log J_\psi$.

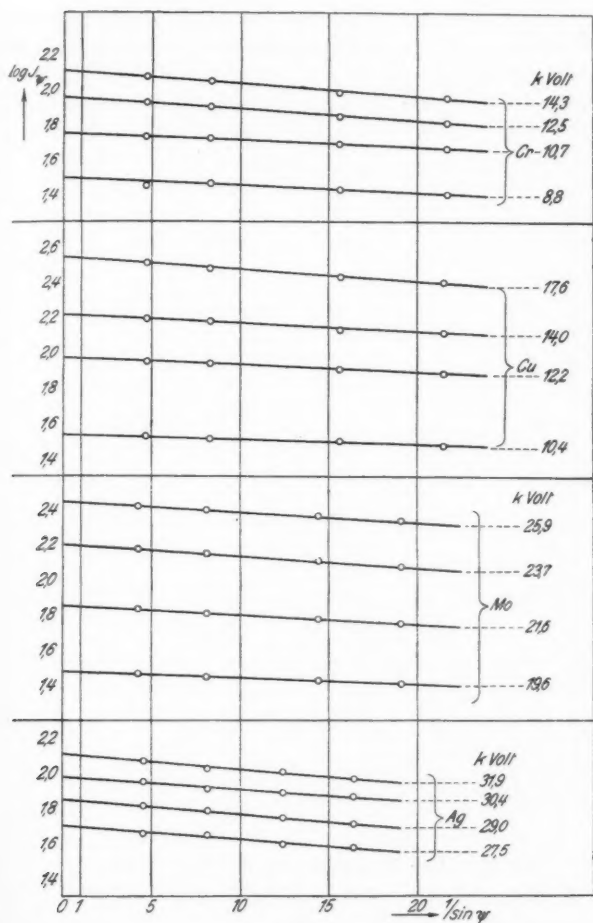
Die Winkelstellung der Antikathode wird objektiv durch Abbildung eines Nernststiftes auf einer Skala mit einer Genauigkeit von 10'/Skt. abgelesen. Die Nullstellung wird dadurch erhalten, daß man bei abgenommenem Kristall die Ionisationskammer in Richtung des primären Strahlenbündels aufstellt und die Intensität der Gesamtstrahlung bei kleiner werdendem Winkel ψ bestimmt. Der letzte Abfall ist nahezu linear und läßt sich bei der großen Intensität bis zu sehr kleinen Winkeln verfolgen und leicht bis zum Winkel Null extrapolieren.

Fig. 5 stellt eine willkürliche Auswahl aus den Beobachtungen an den vier Metallen dar.

Es ist zu erkennen, daß die Messungen den linearen Verlauf von $\log J_\psi$ als Funktion von $1/\sin \psi$ bestätigen und daß die Extrapolation berechtigt ist.

Bei dieser zweiten Meßreihe wird im einzelnen ebenso verfahren wie bei der Messung unter konstantem Winkel ψ , nur wird für die verschiedenen Spannungen bei jeder derselben unter vier verschiedenen Winkeln die Intensität gemessen. Die Spannungswerte brauchen dabei nicht so dicht zu liegen wie bei der ersten Meßreihe, da die Winkelabhängigkeit der Intensität sich nicht in dem Maße mit der Spannung ändert wie die Intensität selbst.

1) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 69. S. 567. 1922.

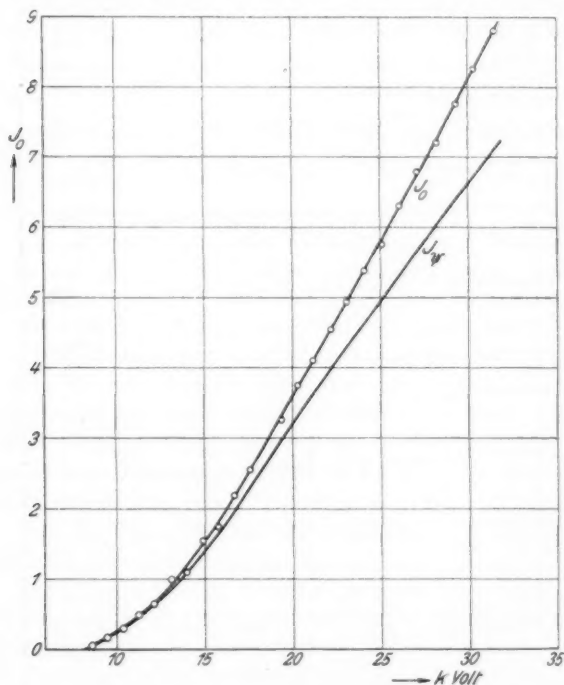


Elimination der Absorption in der Antikathode

Fig. 5

Fig. 6 gibt als Beispiel den Verlauf der Intensität von Cu-K_α als Funktion der Spannung wieder. Zum Vergleich der Kurvenform mit derjenigen für die nicht extrapolierte Intensität

ist der Verlauf von J_{ψ} aus Fig. 4 hier nochmals eingetragen. Die Differenz der Ordinaten gibt den in der Antikathode absorbierten Teil der Strahlung bei einem Austrittswinkel aus der Antikathode von $7^{\circ} 40'$. Er ist, wie man sieht, nicht etwa für die verschiedenen Spannungen prozentual derselbe, sondern er



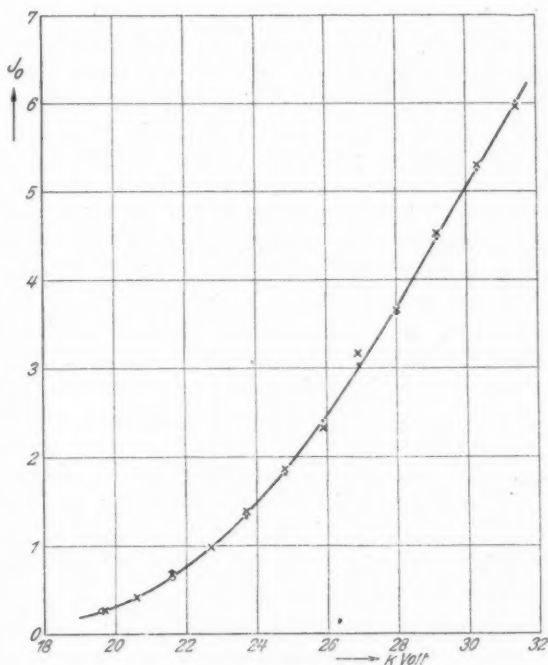
Beispiel einer Messung: Intensität von Cu-K_{α}
in Abhängigkeit von der Spannung (korrigierte Werte)

Fig. 6

wächst mit der Spannung, was die Form der Spannungsabhängigkeit stark beeinflusst.

Fig. 7 stellt die Meßresultate an Mo-K_{α} dar und zwar sind in die Zeichnung Meßpunkte von drei verschiedenen Tagen eingezeichnet. Zwischen der Messung vom 15. Dezember 1928

und der vom 23. Januar 1929 wurde die Röhre vom Spektrometer abgenommen und gereinigt, die Antikathode neu poliert und für die zweite Messung die Justierung neu vorgenommen. Man sieht, daß selbst diese Messungen, auf gleiche Spaltbreite



Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Messungen:
Intensität von Mo- K_α in Abhängigkeit von der Spannung

Beobachtungen vom:

o 15. Dezember 1928; • 23. Januar 1929; x 4. März 1929

Fig. 7

und gleichen Bromäthyldruck in der Ionisationskammer umgerechnet, praktisch übereinstimmen. Zusammengehörige Messungen werden natürlich trotzdem möglichst unmittelbar hintereinander vorgenommen.

5. Intensität des kontinuierlichen Spektrums

a) *Korrektur hinsichtlich des kontinuierlichen Untergrundes*

Die so am Orte der K_α -Linie gemessene Intensität ist nicht vollständig der gesuchten charakteristischen K_α -Strahlung zuzuschreiben. Sie enthält vielmehr auch noch einen Teil der kontinuierlichen Röntgenstrahlung von der mittleren Wellenlänge der K_α -Linie. Diese Intensität, der kontinuierliche Untergrund, ist gesondert zu messen und von der Gesamtstrahlung abziehen. Zu diesem Zwecke wird noch auf beiden Seiten der Linie in gleicher Weise wie bei der Linie selbst nach der beschriebenen Methode mit geschwenktem Kristall die Intensität des Untergrundes gemessen. Die Ionisationskammer wird zu größeren und kleineren Winkeln hin um einen solchen Betrag verschoben, daß die K_α -Strahlung nicht mehr eintreten kann. Der Kristall wird entsprechend mitgedreht und im übrigen bei der Messung ebenso verfahren wie zuvor bei der Gesamtintensität, also wiederum der Kristall kontinuierlich durch einen gleichgroßen Winkelbereich geschwenkt. Die aus den Messungen zu beiden Seiten der Linie erhaltenen Kurven werden gemittelt und das Resultat wird als der Intensitätsverlauf des kontinuierlichen Untergrundes am Orte der Linie angesehen. Die gemessenen Intensitäten müssen ebenso wie die Linienintensitäten hinsichtlich der Absorption in der Antikathode korrigiert werden. Zieht man diese Intensität von der Gesamtstrahlung ab, dann bleibt die reine Eigenstrahlung des Antikathodenmetalles übrig.

b) *Messung der Kontinuumsintensität zur Berechnung der Fluoreszenzstrahlung*

Von dieser Eigenstrahlung ist als letzte Korrektur noch die durch absorbierte kontinuierliche Strahlung hervorgerufene Fluoreszenzstrahlung abziehen. Diese läßt sich aus der Intensität des Kontinuums berechnen. Da die Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Spektrums bekannt ist, genügt es, die vom Kristall reflektierte Intensität für irgendeinen $d\lambda$ -Bereich zu bestimmen. Diese Bestimmung wird am besten für den Bereich von der mittleren Wellenlänge der K_α -Linie ausgeführt. Die Größe von $d\lambda$ selbst oder, was gleichbedeutend ist, die Größe der Winkelöffnung des primären Strahls braucht

dabei nicht bekannt zu sein, da es sich hierbei nur um eine Bestimmung relativ zur Linienintensität handelt. Vorausgesetzt ist dabei nur, daß die Winkelöffnung oder praktisch die Breite des Spektrometerspaltes für die Messung der Linienintensität und der Kontinuumsintensität dieselbe ist.

Es ist für diese Korrektur erforderlich, im Unterschied zur Bestimmung des kontinuierlichen Untergrundes noch mit feststehendem Kristall eine Messung der Kontinuumsintensität auszuführen. Dazu wird wieder der Kristall nach beiden Seiten aus dem Reflexionsbereich der Linie herausgedreht, die Kammer um den doppelten Winkel verschoben und auf beiden Seiten der Linie die Ionisation in der Kammer als Aufladegeschwindigkeit des Elektrometers gemessen und zwar gleichfalls, wie bei den übrigen Meßreihen, als Funktion der Spannung. Die Mittelbildung aus den beiden Kurven stellt dann den Intensitätsverlauf für die kontinuierliche Strahlung von der mittleren Wellenlänge der K_α -Linie dar.

Die Messungen ergeben mit hinreichender Genauigkeit einen linearen Anstieg, wie er für Isochromaten bekannt ist.

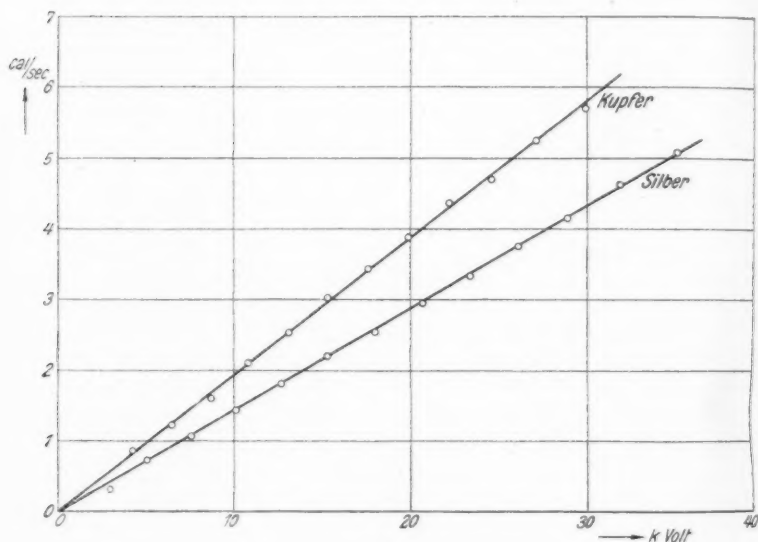
6. Messung der Kathodenstrahlenergie

Nach dieser letzten Korrektur an der gemessenen Intensität der K_α -Strahlung bleibt als Rest diejenige Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials übrig, welche von Atomen ausgeht, die durch Stoß schneller Kathodenstrahlelektronen ionisiert wurden. Die Anzahl Ionen, die in der Antikathode pro Zeiteinheit gebildet wird, ist der Stromstärke in der Röhre proportional, letztere sagt jedoch noch nichts aus über die Zahl von Elektronen, die an dem Ionisationsprozeß beteiligt ist. Um diese zu bestimmen, ist es nötig, die Energie der Kathodenstrahlen direkt aus der Erwärmung der Antikathode zu messen.¹⁾ Die dort absorbierte Energie der Kathodenstrahlen ist nicht gleich der von der Röntgenröhre verbrauchten elektrischen Energie, da ein Teil der Elektronen ohne großen Geschwindigkeitsverlust die Antikathode wieder nach rückwärts verläßt. Dieser Teil bildet zusammen mit dem positiven Ionenstrom einen beträchtlichen Bruchteil des gemessenen Gesamtstromes in der Röhre.

1) Vgl. H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 69, S. 553. 1922.

Ursprünglich sollte die Wärmewirkung der Kathodenstrahlen in Verbindung mit der Intensitätsmessung an den Röntgenstrahlen gemessen werden. Das Messen selbst wurde jedoch infolge der vielen in kurzer Zeit zu machenden Ablesungen der Instrumente so kompliziert, daß es sich als zweckmäßig erwies, die Kathodenstrahlenergie gesondert zu bestimmen.

Fig. 8 gibt als Beispiel die Kathodenstrahlenergie, gemessen in cal/sec bei Cu und Ag bezogen auf den Röhren-



Kathodenstrahlenergie in Abhängigkeit von der Spannung

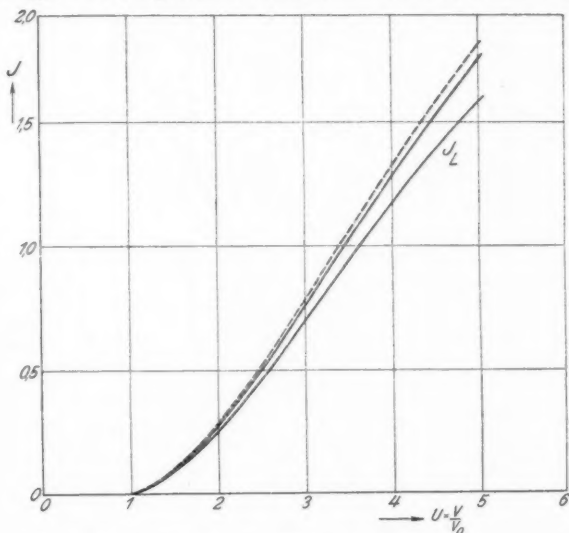
Fig. 8

strom 1 mA als Funktion der Spannung. Wie man sieht, besteht innerhalb der Meßgenauigkeit keine Abweichung von der Proportionalität zwischen Wärmewirkung und Spannung. Bezieht man also die gemessenen Intensitäten auf gleiche absorbierte Elektronenzahl anstatt auf gleiche Stromstärke in der Röhre, so bleibt infolge der gefundenen Proportionalität der Kathodenstrahlenergie zur elektrischen Energie die Kurvenform der Spannungsabhängigkeit erhalten, die Ordinaten sind nur mit

einem konstanten Faktor zu multiplizieren. Das Verhältnis von Kathodenstrahlenergie zu elektrischer Energie ist bei Cr und Cu 0,8, bei Mo und Ag 0,6.

Ergebnisse

Die Meßresultate für die vier Metalle sind graphisch durch die Figg. 9—12 dargestellt. Abszissenmaßstab ist die dimensions-



Intensität von Cr- K_{α} in Abhängigkeit von der Spannung
 $\lambda = 2286 \text{ XE}$; $V_0 = 5,98 \text{ kV}$

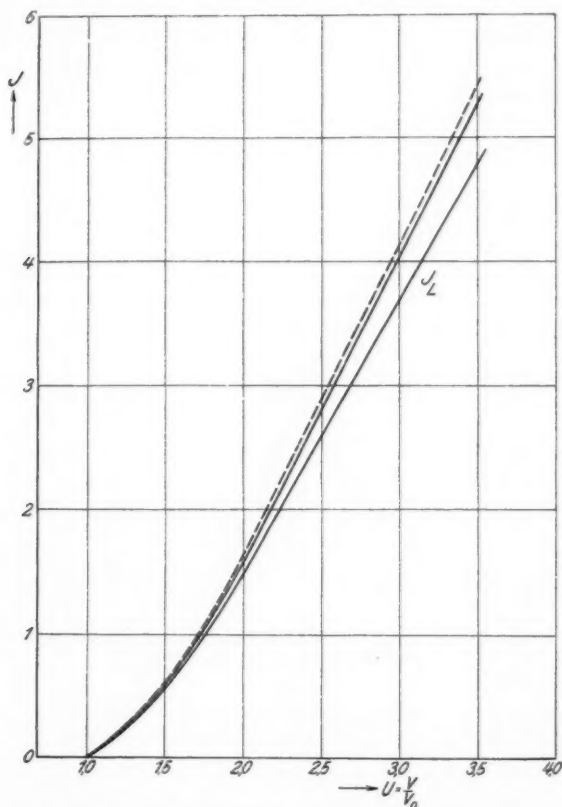
Fig. 9

lose Größe $U = \frac{V}{V_0}$. V_0 ist die Anregungsspannung für die K-Strahlung und V die Meßspannung. Die Ordinaten geben die hinsichtlich Absorption in der Antikathode korrigierte gemessene Intensität in willkürlichen Einheiten.

Die gestrichelte Kurve in Figg. 9—12 ist die am Orte der Linie gemessene Gesamtintensität, die ausgezogene Kurve zeigt den Intensitätsverlauf der reinen K_{α} -Strahlung, wie er sich durch Subtraktion des kontinuierlichen Untergrundes ergibt.¹⁾

1) Die Bedeutung der mit J_L bezeichneten Kurve wird in einem späteren Abschnitt (S. 540) besprochen.

Diese Subtraktion ist gleichzeitig auch eine Korrektur für etwaige Streustrahlung von den Spalrändern oder vom Kristall. Da die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes unter

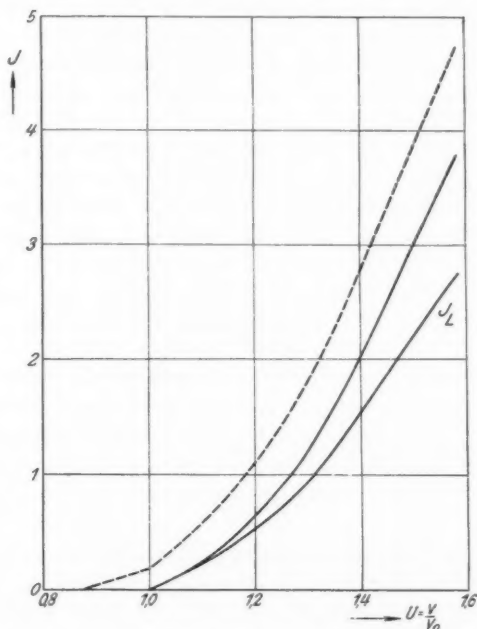


Intensität von $\text{Cu-K}\alpha$ in Abhängigkeit von der Spannung
 $\lambda = 1539 \text{ XE}$; $V_0 = 8,86 \text{ kV}$

Fig. 10

gleichen Bedingungen wie die Linienintensität gemessen wurde, ist die Streustrahlung in beiden Fällen dieselbe und fällt bei der Differenzbildung weg.

Fig. 9 stellt den Intensitätsverlauf von Cr-K_α dar. Die Anregungsspannung für die K-Strahlung beträgt 5,98 kV. Fig. 10 gibt dasselbe für Cu-K_α . Die Anregungsspannung beträgt 8,86 kV. Während bei Cr die Messungen bis zur fünffachen Anregungsspannung gingen, reichen sie bei Cu infolge der höheren Anregungsspannung nur etwa bis $U = 3,5$.



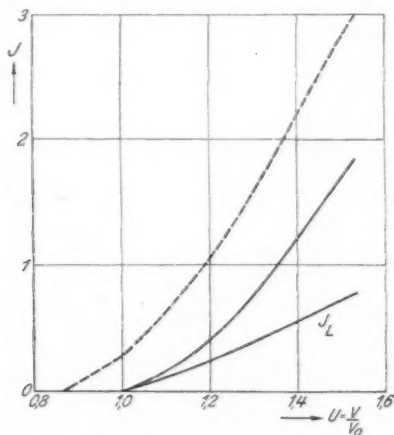
Intensität von Mo-K_α in Abhängigkeit von der Spannung
 $\lambda = 709 \text{ XE}$; $V_0 = 20,0 \text{ kV}$

Fig. 11

Fig. 11 und 12 geben den Intensitätsverlauf für Mo-K_α und Ag-K_α wieder.

Bei den beiden ersten Metallen Cr mit der Ordnungszahl 24 und Cu mit der Ordnungszahl 29 ist die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes relativ zur Linienintensität noch gering. Bei Mo und noch mehr bei Ag ist die kontinuierliche

Intensität im Vergleich mit der Linienintensität sehr viel größer, wenigstens bei den Spannungen, für welche die Intensität gemessen wurde. Bei Mo-K_α mit der Anregungsspannung 20,0 kV gehen die Messungen bis etwa $U = 1,6$, bei Ag-K_α mit der Anregungsspannung 25,5 kV nur bis $U = 1,4-1,5$.



Intensität von Ag-K_α in Abhängigkeit von der Spannung
 $\lambda = 560 \text{ XE}$; $V_0 = 25,5 \text{ kV}$

Fig. 12

Um nun hieraus das Ionisierungsvermögen zu bestimmen, ist noch die indirekt angeregte Fluoreszenzstrahlung abzuziehen und eine Umrechnung auf absolute Werte vorzunehmen.

1. Direkte und indirekte Anregung

a) Berechnung der indirekten Anregung aus der Intensität des kontinuierlichen Spektrums

Die kontinuierliche Röntgenstrahlung, welche gleichzeitig mit der Eigenstrahlung im Antikathodenmetall entsteht, wird zum Teil innerhalb der Antikathode selbst wieder absorbiert und gibt, soweit sie kurzwelliger ist als die K -Absorptionsgrenze, Anlaß zu K -Fluoreszenzstrahlung. Der direkt durch Elektronenstoß erzeugten K_α -Strahlung überlagert sich noch

eine indirekt, photoelektrisch angeregte K_α -Strahlung, die sich aus der Kontinuumsintensität berechnen läßt.

Diese letztere läßt sich nach H. Kulenkampff¹⁾ mit großer Annäherung durch die Gleichung darstellen:

$$(4) \quad J_\nu = CZ(\nu_0 - \nu).$$

J_ν ist die Intensität in Frequenzeinheiten, Z die Ordnungszahl des Antikathodenelements, ν_0 die zur Röhrenspannung dem Duane-Huntschen Gesetz zufolge gehörende Grenzfrequenz, ν eine beliebige Frequenz kleiner als ν_0 und C eine Konstante.

Mit dem aus dem Nutzeffekt der kontinuierlichen Röntgenstrahlung bekannten Absolutwerte für C erhält man aus Gleichung (4) auch die Intensität J_ν in absoluten Einheiten. Sind andererseits zwei Intensitäten bei konstantem ν nur miteinander zu vergleichen, so kann man die Einflüsse der Apparatur, wie endliche Breite des Strahlenbündels, Kristallreflexion, Absorption in Luft, endliche Länge der Ionisationskammer usw. als konstant ansetzen und mit C zu einer Konstanten C' zusammenfassen. Es ergeben sich dann so für die Intensitäten die gemessenen Größen, die im folgenden stets gestrichen geschrieben werden sollen, zum Unterschied von den ungestrichenen, welche die Absolutwerte angeben. Die Bestimmung dieser aus den gemessenen wird später besprochen.

Zur Berechnung der indirekt angeregten K_α -Strahlung sei angenommen, daß das Kontinuum auf der Oberfläche der Antikathode entsteht, d. h. daß die emittierende Schicht sehr klein ist gegen die Schicht, in der die Strahlen absorbiert werden. Es wird daher, kugelförmige Intensitätsverteilung vorausgesetzt, die Hälfte innerhalb der Antikathode absorbiert. Für die K -Anregung kommt von der insgesamt absorbierten kontinuierlichen Röntgenstrahlung nur ein Teil in Betracht, und zwar der in der K -Schale absorbierte Teil an Strahlung, deren Frequenz zwischen ν_0 , der größten im Spektrum vertretenen Frequenz, und ν_K , der Grenzfrequenz der K -Serie

1) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 69. S. 548. 1922; Handb. d. Phys. XXIII. S. 433. 1926.

liegt. Dieser Bruchteil x ist gleich dem Verhältnis des K -Absorptionskoeffizienten zum GesamtabSORPTIONSKoeffizienten:

$$x = \frac{\mu_K}{\mu_K + \mu_L + \mu_M + \dots} = \frac{\delta_K - 1}{\delta_K};$$

μ_K , μ_L und $\mu_M \dots$ sind die Absorptionskoeffizienten für die einzelnen Energieniveaus des Atoms, δ_K der Absorptionssprung beim Überschreiten der K -Grenze.

Von der in der K -Schale absorbierten Intensität erscheint jedoch nur ein Teil in Form charakteristischer Röntgenstrahlung wieder. Dieser Teil errechnet sich aus dem Nutzeffekt u für die K -Fluoreszenzstrahlung, wobei u definiert ist als die Zahl der emittierten Quanten von der Frequenz der K -Linien im Verhältnis zur Zahl der in der K -Schale absorbierten Quanten. Aus der Anzahl Quanten folgt die Intensität durch Multiplikation mit $h\nu$, der Energie eines Quants. Ist somit u das Verhältnis der Anzahl emittierter zu der Anzahl absorbierter Quanten, so ist das Verhältnis der Intensitäten $= u \frac{\nu_K}{\nu}$.

Ferner ist zu berücksichtigen, daß von der ganzen K -Fluoreszenzstrahlung wieder nur ein Teil auf die K_α -Linie entfällt. Ist J_α die relative Intensität der K_α -Linie, J_K die Summe der Intensitäten aller K -Linien, so ist J_α/J_K der auf die K_α -Linie entfallende Bruchteil der gesamten K -Strahlung.

Damit ergibt sich für die indirekt angeregte K_α -Strahlung der Betrag

$$J'_{\text{ind}} d\varphi = \frac{1}{2} u \frac{\delta_K - 1}{\delta_K} \cdot \frac{J_\alpha}{J_K} C' Z d\varphi \int_{\nu_K}^{\nu_0} (\nu_0 - \nu) \frac{\nu_K}{\nu} d\nu$$

oder

$$(5) J'_{\text{ind}} d\varphi = \frac{1}{2} u \frac{\delta_K - 1}{\delta_K} \cdot \frac{J_\alpha}{J_K} C' Z d\varphi \nu_K^2 \{ U \ln U - (U - 1) \}$$

$$\text{mit } U = \frac{\nu_0}{\nu_K} = \frac{V}{V_K}.$$

Da die Linienintensität als

$$E \omega = E \frac{d\varphi}{dt} = J'_\varphi d\varphi$$

gemessen ist¹⁾, muß auch die indirekt angeregte Linienintensität in dieser Einheit geschrieben werden. Ebenso ist sie nur in dieser Form mit der bei feststehendem Kristall gemessenen Kontinuumsintensität zu vergleichen, die sich als

$$J_{\text{cont}} = J'_{\varphi} d\varphi$$

ergibt. Setzt man diese nach Gleichung (4):

$$J'_{\varphi} d\varphi = J'_v dv = C' Z (v_0 - v) dv,$$

so erhält man

$$C' d\varphi = \frac{J'_{\text{cont}} \frac{dv}{d\varphi}}{Z(v_0 - v)}.$$

Da

$$\frac{dv}{d\varphi} = \frac{\lambda^2}{c} \cdot \frac{1}{2 d \cos \varphi}$$

ist, ergibt sich schließlich

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} J_{\text{ind}} d\varphi &= \frac{1}{2} u \frac{\delta_K - 1}{\delta_K} \frac{J_a}{J_K} \frac{\lambda^2 v_K^2}{2 c d \cos \varphi} \\ &\cdot \frac{J'_{\text{cont}}}{v_0 - v} \{ U \ln U - (U - 1) \}. \end{aligned} \right.$$

Tabelle 1

	u	δ_K	$\frac{J_a}{J_K}$	$\frac{J'_{\text{cont}}}{v_0 - v}$	$\cos \varphi$	$\frac{\lambda}{\text{ÅE}}$
Cr	0,234	9,10	0,874	$6,8 \cdot 10^{-10}$	0,9261	2,286
Cu	0,476	8,23	0,901	$24 \cdot 10^{-10}$	0,9672	1,539
Mo	0,750	6,95	0,849	$375 \cdot 10^{-10}$	0,9930	0,709
Ag	0,800	6,72	0,843	$500 \cdot 10^{-10}$	0,9957	0,560

Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der zur Berechnung von $J_{\text{ind}} d\varphi$ erforderlichen Größen. Die Kontinuumsintensität J'_{cont} ist hier in den willkürlichen Einheiten von Figg. 9—12 gemessen.

Der Nutzeffekt u der Fluoreszenzstrahlung ist nach einer empirischen Formel von L. H. Martin²⁾ berechnet.

1) Vgl. S. 524.

2) L. H. Martin, Proc. Roy. Soc. 115. S. 420. 1927. Die empirische Formel lautet: $1 - u = 21^3 Z^{-2}$; Z ist die Ordnungszahl des Elements, dessen Nutzeffekt für die K-Strahlung durch die Formel gegeben ist.

Die Werte für δ_K sind der Dissertation von E. Jönsson¹⁾ entnommen, diejenigen für J_a/J_K einer zusammenfassenden Arbeit von Th. Meyer.²⁾

b) *Spannungsabhängigkeit der direkt angeregten Strahlung*

Durch Subtraktion von $J_{\text{ind}} d\varphi$, berechnet nach der Gleichung (6), von der Intensität der gesamten K_α -Strahlung, dargestellt in Figg. 9—12 durch die ausgezogene Kurve, ergibt sich die Intensität der direkt angeregten K_α -Strahlung. Sie ist in Figg. 9—12 eingezeichnet und mit J_L bezeichnet. Bei Cr und Cu wird die Kurvenform durch den Abzug der indirekt angeregten Strahlung verhältnismäßig wenig beeinflusst. Infolge der geringen Kontinuumsintensität ist auch die indirekt angeregte K_α -Intensität relativ zur direkt angeregten Intensität gering. Bei Mo und Ag dagegen wird sowohl der Absolutwert von J_{dir} wie die Form der Spannungsabhängigkeit stark geändert.

Der experimentelle Kurvenverlauf läßt sich nun vergleichen einerseits mit der in der Einleitung besprochenen Thomson-Rossellandschen Theorie und andererseits mit der empirischen Formel von Webster. In Fig. 13 ist als experimentelle Kurve eine Mittelbildung aus den Messungen an Cr und Cu eingezeichnet (Kurve 1). Die Kurve nach Thomson (Kurve 2) ist berechnet nach Gleichung (3) und die Webstersche Kurve folgt aus Gleichung (1). Diese stellt den Intensitätsverlauf bei unendlich dünner Schicht, d. h. die Ionisierungsfunktion dar. Durch Integration über die ganze Bahn des Elektrons, wieder unter Benutzung des Thomson-Whiddingtonschen Gesetzes für den Geschwindigkeitsverlust ergibt sich

$$J = \text{const} \int_1^U \frac{1 + \frac{1}{U}}{3 + U} U dU$$

$$= \text{const} \{ 4 [\ln 4 - \ln (3 + U)] + U - 1 \}.$$

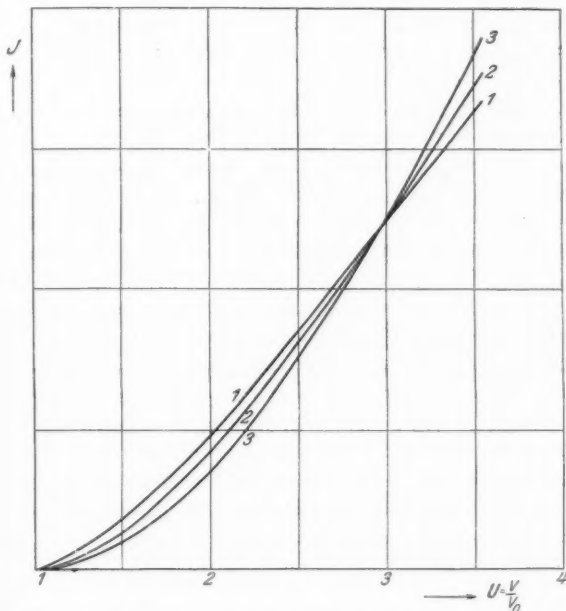
Die Ordinaten sind zur Erleichterung des Vergleichs so gewählt, daß sich die Kurven bei $U = 3$ schneiden.

1) Ed. Jönsson, Dissertation Uppsala 1928.

2) H. Th. Meyer, Wissenschaftl. Veröffentlichungen des Siemenskonzerns 7. Heft 2. S. 108. 1928.

Wie man sieht, verlaufen die beiden berechneten Kurven steiler als die gemessene und zwar die nach Webster berechnete in stärkerem Maße. Für den steileren Anstieg bei Webster kann wohl der eingangs erwähnte fälschende Einfluß der Rückdiffusion aus der Unterlage verantwortlich gemacht werden.

Die Abweichung der experimentellen Kurve von der nach Thomson berechneten ist sicher größer als die möglichen



Vergleich des gemessenen Intensitätsverlaufes mit dem berechneten

Kurve 1: gemessener Verlauf

Kurve 2: berechneter Verlauf nach Thomson-Rosseland

Kurve 3: berechneter Verlauf nach Webster

Fig. 13

Meßfehler, was jedoch bei den zu einfachen Grundannahmen der Theorie — die Bindungskräfte sind vernachlässigt — verständlich ist.

Die in der Einleitung erwähnten Messungen von A. Jönsson an Al-K_α weichen von der theoretischen Kurve im gleichen Sinne ab wie meine Messungen, wenn man bei der Berechnung den richtigen Absorptionskoeffizienten ($\frac{\mu}{\rho} = 344^1$) statt 855) zugrundelegt (vgl. S. 858 und Fig. 7 der genannten Arbeit).

Die Thomsonsche Theorie gibt, wie oben angegeben, in ihrer ursprünglichen Fassung die Ionisierungsfunktion und für diese ein charakteristisches Maximum bei der doppelten Ionisierungsspannung. Im Falle der Ionisierung äußerer Elektronenniveaus durch langsame Elektronen ist kürzlich auch dieses Maximum bei Hg durch A. v. Hippel²⁾, bei Na und K durch H. Funk³⁾ experimentell gefunden worden.

Es wäre nun möglich, aus den hier gemessenen Kurven für das Integralgesetz des Ionisierungsvermögens den Verlauf der Ionisierungsfunktion zu bestimmen. Die Differentiation könnte jedoch nur graphisch ausgeführt werden und liefert wegen des flachen Kurvenverlaufes nur ungenaue Resultate. Es soll daher hier auf die Bestimmung der Ionisierungsfunktion verzichtet werden und nur erwähnt sein, daß aus dem Unterschied der experimentellen und theoretischen Kurven qualitativ zu entnehmen ist, daß das Maximum näher an der Ionisierungsspannung liegt, als nach Thomson zu erwarten ist, und zwar um so näher, je höher die Ordnungszahl des Metalles ist. Es scheint, daß sich mit abnehmender Ordnungszahl der Ort des Maximums der doppelten Ionisierungsspannung nähert. Jönsson findet allerdings das Maximum für Al-K_α bei $U = 2,6$, vermutlich jedoch mit Benützung des zu großen Wertes von $\frac{\mu}{\rho}$ für Al-K_α .⁴⁾

c) *Vergleich der direkten und indirekten Anregung*

Das Verhältnis der direkt angeregten zur indirekten Linienintensität ist von Webster⁵⁾ nach zwei verschiedenen

1) Nach E. Jönsson, Dissertation Uppsala 1928.

2) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **87**, S. 1035. 1928.

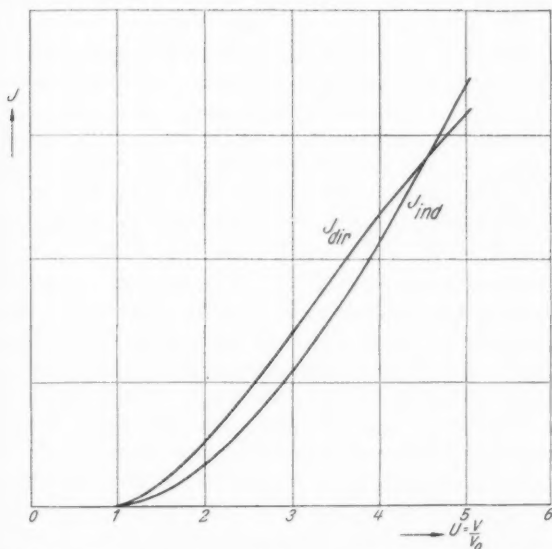
3) H. Funk, Ann. d. Phys. [5] **4**, S. 149. 1930.

4) Inzwischen hat Herr Jönsson uns auf eine briefliche Anfrage bestätigt, daß diese Vermutung zutrifft (Ann. b. d. Korrr.).

5) D. L. Webster, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, S. 445. 1927; **14**, S. 330. 1928.

Methoden an Ag- K_α gemessen worden. Es ergab sich als nahe unabhängig von der Spannung und zwar betrug es 1,83 bei 35 kV und 1,96 bei 80 kV bei einer Fehlergrenze von 10–20 Proz.

Im Hinblick darauf liegt es nahe, meine Ergebnisse damit zu vergleichen. In Fig. 14 ist der Verlauf von J_{dir} , wie ihn die Messungen an Cr- K_α geben, verglichen mit dem berechneten



Vergleich des Intensitätsverlaufes der direkt angeregten K_α -Strahlung mit dem der indirekt angeregten (Cr- K_α)

Fig. 14

Verlauf von J_{ind} . Das Ordinatenverhältnis von J_{dir} zu J_{ind} ist willkürlich und so gewählt, daß sich die Kurvenform leicht vergleichen läßt. Man sieht, daß sich das Verhältnis der direkten zur indirekten Anregung ziemlich stark mit der Spannung ändert. Die Kurve für J_{ind} beginnt flacher als die für J_{dir} . Die Steilheit nimmt im weiteren Verlaufe gleichmäßig zu, während J_{dir} bei höheren Spannungen nahezu linear mit der Spannung anwächst.

Die Verhältnisse sind demnach hier anders als bei Webster. Die Abweichung wird noch verstärkt, wenn man bei der Berechnung von J_{ind} die Eindringungstiefe der Kathodenstrahlen und ihre Zunahme mit der Spannung berücksichtigt. Von der Kontinuumsintensität wird in Wahrheit mehr als die Hälfte absorbiert und zwar um so mehr, je höher die Spannung ist. Der Unterschied wird zwar gering sein, er kann aber dem Sinne nach nur ein noch stärkeres Anwachsen von J_{ind} mit der Spannung zur Folge haben.

Die Resultate von Webster wären zweifellos zuverlässiger, wenn sie rein durch Messung gewonnen wären. Direkte und indirekte Anregung lassen sich jedoch nicht vollständig trennen. Bis zu einem gewissen Grade konnte sie Webster getrennt untersuchen, da die mittlere Entstehungstiefe für die Fluoreszenzstrahlung größer ist als für die durch Elektronenstoß angeregte Strahlung. Er verwandte als Antikathode eine dünne Silberschicht auf einer Unterlage aus Cadmium. Die rechnerischen Korrekturen hinsichtlich der Ag-Fluoreszenzstrahlung und der Absorption der Cd-Strahlung in der Silberfolie sind jedoch beträchtlich. So gibt z. B. bei 35 kV die Silberschicht noch 57 Proz. indirekt angeregter Strahlung und von der Cd-Strahlung gelangen nur 34 Proz. zur Beobachtung. Bei der Berechnung ist ebenfalls, wie bei meiner Formel, die vereinfachte Gleichung für die Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Spektrums (Gleichung 4) zugrundegelegt und außerdem eine Annahme für die mittlere Eindringungstiefe erforderlich. Unter diesen Umständen scheint mein Verfahren der vollständigen Berechnung von J_{ind} doch etwas zuverlässiger zu sein.

2. Ausbeute an ionisierenden Stößen

a) Berechnung der absoluten Linienintensität

Zur Berechnung der absoluten Linienintensität aus den Messungen gibt es im Prinzip zwei Wege: Einerseits lassen sich die gemessenen Werte direkt in Absolutwerte umrechnen, andererseits kann man, mehr indirekt, durch Vergleich mit der Kontinuumsintensität die absolute Linienintensität bestimmen.

Bei der ersten Methode hat man aus dem gemessenen Ionisationsstrom die Energie der in der Ionisationskammer

absorbierten und daraus wieder die der auffallenden Strahlung zu berechnen. Unter Berücksichtigung der Absorptionsverluste der Strahlung auf dem Wege vom Entstehungsorte bis in die Ionisationskammer und unter weiterer Berücksichtigung der geometrischen Ausblendung des Strahlenbündels, sowie des Energieverlustes bei der Reflexion am Kristall erhält man dann schließlich die insgesamt in der Antikathode emittierte Strahlungsenergie. Die Daten zu dieser Berechnung sind alle bekannt.

Die Durchführung der Berechnung und der Vergleich der Resultate mit denen der zweiten Methode führt jedoch zu Unstimmigkeiten, die vermuten lassen, daß die Annahmen, die über den Reflexionskoeffizienten gemacht wurden, nicht zutreffen. Dieser sollte nach den Messungen von E. Wagner und H. Kulenkampff¹⁾ bei Kalkspat von der Wellenlänge nahe unabhängig und dem Zahlenwert nach rund $R = 8 \cdot 10^{-5}$ sein. Aus einer erst nach Abschluß meiner Messungen erschienenen Untersuchung von B. Davis und H. Purks²⁾ ist nun zu schließen, daß der Reflexionskoeffizient sowohl der Wellenlängenabhängigkeit als auch dem Absolutwerte nach für verschiedene Kalkspatexemplare verschieden sein kann. Davis und Purks finden für einen bestimmten Kristall folgende Werte des Reflexionskoeffizienten:

λ [ÅE]	$R \cdot 10^5$
0,209	0,45
0,708	0,61
1,537	1,92

Man kann sich überlegen, daß derartige Unterschiede wohl zu verstehen sind.³⁾ Der Reflexionskoeffizient eines Kristalls hängt außer von konstanten Größen, wie dem Atomfaktor und Temperaturfaktor, auch von dem Gesamtschwächungskoeffizienten (für die Reflexionsstellung) ab. Dieser enthält die Extinktion, die allein von der Güte der Kristallstruktur des verwendeten Kristall-exemplares (Mosaikstruktur) abhängt. Da die Oberflächen-

1) E. Wagner u. H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **68**. S. 369. 1922.

2) B. Davis u. H. Purks, Phys. Rev. **34**. S. 181. 1929.

3) Diese Überlegungen verdanke ich Herrn Dr. Kulenkampff.

beschaffenheit des Kristalles von Zufälligkeiten abhängt, können somit Messungen des Reflexionskoeffizienten keine Allgemeingültigkeit beanspruchen. Für den jeweils benutzten Kristall muß daher der Reflexionskoeffizient für die betreffende Wellenlänge besonders bestimmt werden.

Es ist beabsichtigt, eine solche Messung später noch auszuführen. Einstweilen kann nur den nach der zweiten Methode berechneten Absolutwerten einige Sicherheit zugesprochen werden.

Diese zweite Methode gründet sich darauf, daß sich die absolute Energie der kontinuierlichen Strahlung bei Kenntnis der Konstanten C in Gleichung (4) rein rechnerisch bestimmen läßt.

Nach Gleichung (4) ist

$$J_{\nu} = CZ (\nu_0 - \nu)$$

oder

$$J_{\varphi} = \frac{2c d \cos \varphi}{\lambda^2} CZ (\nu_0 - \nu).$$

Die Konstante C läßt sich aus dem Nutzeffekt für das Kontinuum ϱ berechnen. Nimmt man den Wert

$$\varrho = 10 \cdot 10^{-10} \cdot Z \cdot V$$

an¹⁾, so ergibt sich für die Stromstärke „1 Elektron pro Sekunde“

$$C = 5,39 \cdot 10^{-60} \text{ C.G.S.-Einheiten.}$$

Z ist die Ordnungszahl des Antikathodenelements und V die Röhrenspannung. Mit diesem Wert von C wird J_{φ} absolut berechnet. Ist für eine beliebige Spannung das Verhältnis der gemessenen Linienintensität zur gemessenen Kontinuumsintensität gleich a , so ist die absolute Linienintensität $J = a J_{\varphi}$.

Diese Art der Berechnung ist allerdings aus zwei Gründen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Einmal ist der Nutzeffekt nicht sehr genau bekannt. Ferner steckt in der Berechnung die Annahme, daß die räumliche Intensitätsverteilung für das Kontinuum kugelsymmetrisch ist. Die Abweichung von

1) Nach einer kritischen Bearbeitung der bis jetzt vorliegenden Messungen durch W.W. Nicholas, Intern. Critic. Tab. VI. S. 48. 1929; Phys. Rev. 35. S. 128. Januar 1930.

der Kugelsymmetrie dürfte jedoch nicht allzu groß sein, da durch die Diffusion der Kathodenstrahlen innerhalb der massiven Antikathode die ursprüngliche Vorzugsrichtung weitgehend verwischt ist.¹⁾

In Tab. 2 sind für 30 kV die Werte von a , sowie die übrigen zur Berechnung von J_q erforderlichen Daten zusammengestellt.

Tabelle 2

	a	$\cos \varphi$	λ [ÅE]	Z	$\nu_0 - \nu$ [sec ⁻¹]
Cu	0,357	0,967	1,539	29	$5,34 \cdot 10^{18}$
Mo	0,0178	0,993	0,709	42	$3,06 \cdot 10^{18}$
Ag	0,0186	0,996	0,560	47	$1,94 \cdot 10^{18}$

b) Berechnung der Ausbeute

Aus der so bestimmten absoluten Linienintensität erhält man durch Division mit $h\nu_a$ die Anzahl emittierter Quanten. Aus der Kenntnis der relativen Intensität der K_a -Linie zu der der übrigen *K*-Linien J_a/J_K folgt dann die Anzahl Atome, welche *K*-Strahlung überhaupt emittiert und schließlich noch aus dem bekannten Nutzeffekt u der Fluoreszenzstrahlung, welcher das Verhältnis der Anzahl emittierter Quanten zur Anzahl in der *K*-Schale absorbierter Quanten darstellt, die gesamte Anzahl in der *K*-Schale ionisierter Atome.

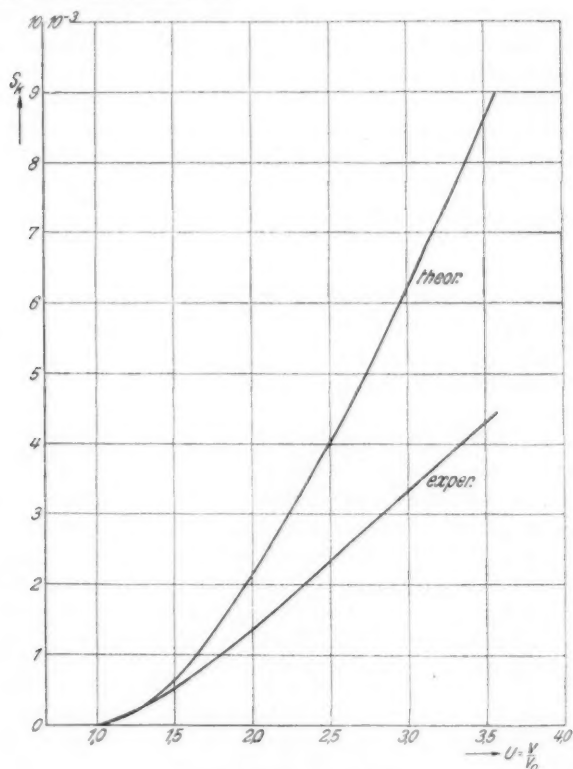
Ist I die absolute Linienintensität bezogen auf einen wirkamen Röhrenstrom von „1 Elektron pro Sekunde“, so ist nach dem Gesagten die von einem Kathodenstrahlelektron erzeugte Anzahl *K*-Ionen S_K gegeben durch

$$S_K = \frac{I}{h\nu_a} \cdot \frac{1}{u} \cdot \frac{1}{\frac{J_a}{J_K}}.$$

In Figg. 15—17 sind die Werte von S_K , welche aus der absoluten Intensität, gewonnen aus dem Vergleich mit dem Kontinuum, abgeleitet sind, als Funktion von U dargestellt und verglichen mit den nach der Thomson'schen Theorie be-

1) Vgl. hierzu die Messungen von W.W. Nicholas, Phys. Rev. 29. S. 619. 1927 und diejenigen von H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 87. S. 597. 1928.

rechneten. Die Chromkurve ist hier nicht mit aufgeführt, da bei der langwelligen und daher durch Absorption stark geschwächten Strahlung der Absolutwert der Intensität nur ungenau zu bestimmen ist.



K-Ionisierung bei Kupfer¹⁾

Experimentell: gemessen

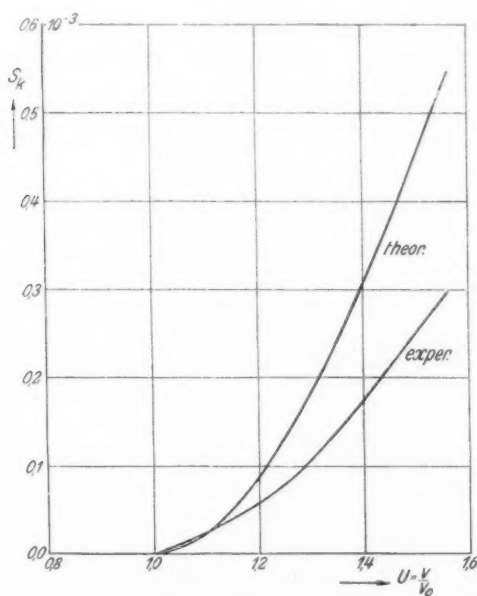
Theoretisch: berechnet nach Thomson-Rosseland

Fig. 15

1) Die experimentellen Werte weichen auf Grund einer späteren genaueren Auswertung der Versuchsergebnisse etwas ab von den bei H. Kulenkampff, Physik. Ztschr. 30. S. 777, 1929 (Fig. 2 und 4) angegebenen.

Die nach der Methode der direkten Energiebestimmung erhaltenen Werte für S_K sind nicht eingezeichnet, da sie infolge der Unbestimmtheit des Reflexionskoeffizienten R ziemlich unsicher sind. Sie sind um einen Faktor q größer als die aus dem Vergleich mit dem Kontinuum bestimmten Werte. Die Größe von q ist in folgender Tabelle angegeben:

	Cu	Mo	Ag
q	1,6	0,8	0,7



K-Ionisierung bei Molybdän

Experimentell: gemessen

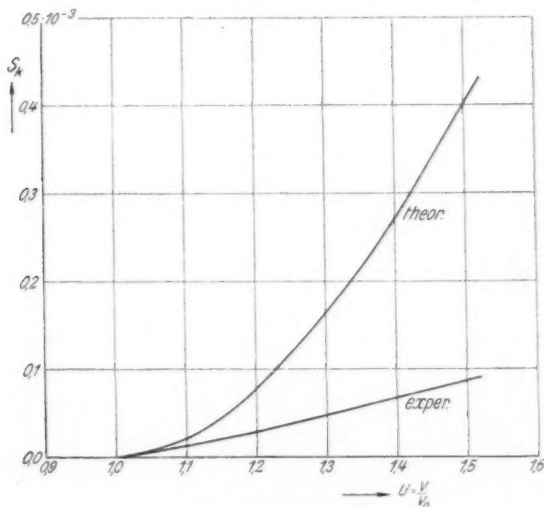
Theoretisch: berechnet nach Thomson-Rosseland

Fig. 16

Man darf hinsichtlich des Absolutwertes nur eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung erwarten, da seine experimentelle Bestimmung indirekt und wegen der Schwierigkeit der

Messung ziemlich ungenau ist. Auch sind die Grundannahmen bei Thomson zu einfach, so daß auch von theoretischer Seite her dem Absolutwert keine allzu große Bedeutung beizumessen ist.

Wie man sieht, sind die berechneten Werte, vom ersten Anstieg der Kurve abgesehen, größer als die gemessenen. Der Unterschied wächst mit zunehmender Ordnungszahl.



K-Ionisierung bei Silber

Experimentell: gemessen

Theoretisch: berechnet nach Thomson-Rosseland

Fig. 17

Deutlicher ist dies aus einer Gegenüberstellung von Werten für konstantes U zu sehen.¹⁾ In diesem Falle wächst nach der Thomsonschen Theorie S_K proportional $1/Z$. In Tab. 3 sind für $U = 1.5$ die gemessenen Werte S_K und die nach Thomson berechneten angegeben. Aus seinen Messungen über das Verhältnis von direkt zu indirekt angeregter Inten-

¹⁾ Vgl. hierzu auch Fig. 4 bei H. Kulenkampff, Phys. Ztschr. 30. S. 779. 1929.

sität hat Webster¹⁾ in analoger Weise S_K bestimmt; man findet aus seinen Daten für $U = 1,5$ $S_K = 0,23 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 3

$U = 1,5$	$S_K \cdot 10^3$	
	gemessen	berechnet
Cu	0,52	0,655
Mo	0,252	0,452
Ag	0,088	0,404

Zusammenfassung

Der Zweck dieser Arbeit besteht darin, experimentell zu bestimmen, wieviel Atome von einem schnellbewegten Elektron auf seiner ganzen Bahn beim Durchgang durch Materie in der *K*-Schale ionisiert werden.

Die Anzahl in der *K*-Schale ionisierter Atome wird als Funktion der Energie des stoßenden Elektrons und der Ordnungszahl des Atoms ermittelt und zwar in absolutem Maße aus Intensitätsmessungen an Röntgen- K_α -Linien von Cr, Cu, Mo und Ag.

Die Röntgenstrahlen werden in einer Ionenröhre erzeugt und treten durch ein Aluminiumfenster aus der Röhre aus. Als Spannungsquelle dient eine Influenzmaschine. Die Intensitäten werden bezogen auf gleiche Kathodenstrahlenergie. Diese wird auf kalorimetrischem Wege durch Thermoelemente aus der Erwärmung des Kühlwassers der Antikathode bestimmt.

Die Intensität wird mit einem Braggschen Spektrometer mit Drehkristall nach der Ionisationsmethode gemessen. Zur spektralen Zerlegung der Strahlung dient ein Kalkspatkristall.

Der fälschende Einfluß der Absorption der Strahlung innerhalb der Antikathode wird auf experimentellem Wege eliminiert. Von der gemessenen Gesamtintensität am Orte der K_α -Linie wird der Bestandteil an kontinuierlicher Strahlung abgezogen. Da es auf die direkte Ionisierung durch Stoß der Elektronen abgesehen ist, wird von der gemessenen Eigenstrahlung die indirekt angeregte Fluoreszenzstrahlung ab-

1) D. L. Webster, Proc. Nat. Acad. 14. S. 339, 1928.

gezogen. Diese wird aus der gemessenen Intensität des Kontinuums berechnet.

Die Intensität der direkt angeregten Eigenstrahlung wird durch Vergleich mit der Intensität der kontinuierlichen Röntgenstrahlung unter Benutzung des für letztere bekannten Nutzeffektes absolut bestimmt.

Aus der absolut gemessenen Intensität folgt die gesuchte Ausbeute an ionisierenden Stößen durch Division mit der Energie eines Lichtquants und mit dem Nutzeffekt der Fluoreszenzstrahlung. Das Resultat wird mit der Theorie von J. J. Thomson und einer empirischen Formel von D.L. Webster verglichen.

Diese Arbeit wurde auf Anregung von Hrn. Privatdozent Dr. Kulenkampff im Physikalischen Institut der *Technischen Hochschule München* ausgeführt. Dem Vorstand des Instituts, Hrn. Geheimrat J. Zenneck, möchte ich für die Überlassung der Hilfsmittel und für sein Interesse am Fortgange der Arbeit meinen wärmsten Dank aussprechen. Hr. Dr. Kulenkampff hat die Arbeit durch viele wertvolle Ratschläge und Anregungen unterstützt, wofür ich ihm herzlichst danke. Weiterer Dank gebührt noch der Helmholtz-Gesellschaft und dem Bunde der Freunde der Technischen Hochschule München für die Überlassung von Apparaten.

München-Jena, April 1930.

(Eingegangen 18. April 1930)

n
a-
d
l-
/-
e
er
s-
n
r

at
n
s,
g
it
f
-
r
e
e